

CAMILA AGNER D'AQUINO

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS TRANSPARENTES
PARA FOTOBIORREACTORES**

CURITIBA
2012

CAMILA AGNER D'AQUINO

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS TRANSPARENTES
PARA FOTOBIORREATORES**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas.

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Marilda Munaro.

CURITIBA
2012

...à minha família, por todo amor, carinho
e incentivo que sempre me deram e por
serem meus exemplos de vida; sem
vocês eu nada seria,
...ao meu amor, Helder, cuja presença me
ensina a ser uma pessoa melhor.

Agradecimentos

Este trabalho foi possível apenas pela existência de mestres pacientes e atenciosos, pelo espírito prestativo de colegas, pela companhia de amigos carinhosos e familiares presentes e afetuosos.

Portanto, agradeço inicialmente a meu orientador, Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas, pela confiança em meu trabalho e apontamento de meus erros e acertos; que engrandeceram minha carreira como pesquisadora. Também com muito carinho, à minha co-orientadora, Profa. Dra. Marilda Munaro, por ter me apresentado à área de polímeros de forma tão apaixonante que me fez ingressar neste desafio. Ressaltando a sabedoria passada de forma excelente e paciente, este trabalho não teria nascido se não fosse esta grande pesquisadora.

Agradeço também à banca, pelas correções atenciosas que auxiliaram na melhoria não apenas deste trabalho, mas também desta pesquisadora. Em especial, agradeço o auxílio do Prof. Dr. Sandro Amico na publicação do artigo e no auxílio pronto e contínuo prestado.

À Braskem S.A., principalmente à amiga Cíntia Delfino e ao Mauro Alfredo Soto Oviedo, pelas amostras gentilmente doadas de polipropileno copolímero randômico (RP347), utilizadas neste estudo como polímero matriz.

Ao Luis Sette (SM Resinas) e Antonio Tardivo (QuantiQ), por terem não somente cedido a resina VistamaxxTM utilizada para este estudo, mas também pelo auxílio prontamente prestado sempre que solicitados, sendo conclusivos para os resultados aqui obtidos.

Ao colega Wellington Balmant, pelos ensinamentos, pelo auxílio prestado sempre de forma tão solidária e pelos bons momentos de descontração.

Em se tratando de espírito prestativo, ao Joãozinho, que sempre está disponível de forma alegre e eficiente; assim como faz a todos a seu redor, me auxiliou de forma espetacular, principalmente com a construção do aparato que utilizei neste trabalho. Ao Sakuma, colega de trabalho e grande amigo, pelas palavras nas horas que precisavam ser ditas, pelo reconhecimento de meu trabalho e pela disponibilidade animadora. Ainda ao Alexandre Akira Takamatsu, que mesmo de longe se faz presente e a quem agradeço por ter

sido meu mentor. Ao pesquisador do Lactec Paulo Roberto Chiquito, pela ajuda com a análise de incertezas.

Ainda, algumas das pessoas que auxiliaram realizando ensaios ou realizando acompanhamento, como o Arthur, que me acompanhou durante a confecção dos corpos-de-prova, a Camila Wolski pelo auxílio nos ensaios, ainda aos outros estagiários e bolsistas do Laboratório de Polímeros do Lactec.

Aos que auxiliaram com o MEV, principalmente o Adriano e a Juliane.

Aos meus colegas do Lactec pela paciência e compreensão nos momentos de minha ausência, em especial ao Thiago e ao Luis, pela competência contagiante, pelo auxílio prestado quando solicitado e pelos bons momentos compartilhados, assim como ao Paulo.

Aos meus pais, Ieda e Everson, por simplesmente tudo que representam, por tudo que me deram e ainda me dão e por sempre acreditarem e confiarem na minha pessoa. Aos meus irmãos, Isa, Rafa e Bruno, por estarem ao meu lado em todos os momentos e proporcionarem boas e recorrentes ocasiões de descontração e felicidade. Ao meu amor, Helder, pelo incentivo diário e pelos momentos que fazem tudo valer a pena. Também aos amigos, por me emprestarem o ombro amigo quando necessário e por entenderem meus momentos de ausência neste período.

À Universidade Federal do Paraná e ao PIPE por oportunizarem de forma conjunta uma pós-graduação de qualidade e gratuita que visa a formação de profissionais muito mais completos, além de possibilitar a apresentação de trabalhos científicos em congressos.

Ao CNPq pelo fomento através da bolsa de mestrado.

A todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado, mas não foram nominalmente aqui citados, o meu “MUITO OBRIGADA”, de coração.

*“São maus descobridores os que pensam
que não existe terra porque só podem ver
o mar.”*

Francis Bacon

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- Anais de Congressos Nacionais

D'AQUINO, C. A.; SCHROEDER, L.; PRADO, M. R.; TAKAMATSU, A. A.; VARGAS, J. V. C. Avaliação do efeito do envelhecimento acelerado em placas de PETG com vistas na aplicação em fotobiorreatores. In: XVIII Encontro de Química da Região Sul, 2010, Curitiba.

- Anais de Congressos Internacionais

D'AQUINO, C.A.; BALMANT, W.; RIBEIRO, R. L. L.; MUNARO, M.; VARGAS, J. V. C. Mathematical and computational model to prediction of PVC aging. In: 21st International Congress of Mechanical Engineering, Natal. 2011

D'AQUINO, C.A.; MUNARO, M.; VARGAS, J.V.C.. Evaluation of transparent polymeric materials applied in photobioreactors. In: 14th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, Rio de Janeiro. 2012. (submetido)

- Trabalho completo em Journal ISI (Fator de Impacto: 2.016)

C.A. D'AQUINO, W. BALMANT, R.L.L. RIBEIRO, M. MUNARO, J.V.C. VARGAS, S.C. AMICO, A simplified mathematical model to predict PVC photodegradation in photobioreactors, Polymer Testing (2012), doi: 10.1016/j.polymertesting.2012.03.002

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Energia e Meio Ambiente	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Necessidade luminosa de microalgas	4
2.2 Fontes de energia luminosa em fotobiorreatores	4
2.3 Materiais utilizados em fotobiorreatores	7
2.4 Fotobiorreatores NPDEAS.....	11
2.5 Polímeros	14
2.5.1 Características gerais.....	14
Poli(cloreto de vinila) (PVC).....	15
Polipropileno (PP).....	16
Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	19
Polimetilmetacrilato (PMMA)	20
Policarbonato (PC)	20
2.5.2 Fotodegradação de polímeros.....	20
2.6 Predição da fotodegradação do PVC	24
2.6.1 Blendas.....	30
Miscibilidade e compatibilidade	30
2.7 Desafios para viabilizar o cultivo de microalgas em fotobiorreatores ..	31
3 OBJETIVOS	32
3.1 Objetivo Geral.....	32
3.2 Objetivos Específicos	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Modelo Matemático	33
4.1.1 Balanço das espécies.....	33
4.1.2 Balanço de energia.....	35

4.1.3	Método numérico.....	36
4.2	Preparo das blendas de PP e elastômero oleofínico	37
4.3	Relação dos ensaios realizados	39
4.3.1	Ensaio Mecânico	40
4.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	40
4.3.3	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	41
4.3.4	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	41
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
4.4	Análise de incertezas.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1.1	Simulação do envelhecimento de PVC	43
5.2	Estudo do envelhecimento natural de blendas de polipropileno copolímero randômico.....	51
5.2.1	Morfologia.....	51
5.2.2	Propriedades Mecânicas	54
5.2.3	Análise Termogravimétrica	56
5.2.4	DSC.....	57
5.2.5	DMA	60
5.2.6	Discussão	62
	CONCLUSÕES.....	68
5.3	Predição da fotodegradação do PVC	68
5.4	Desenvolvimento de blendas de RCP/Elastômero	69
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACV	Análise de Ciclo de Vida
aPP	Polipropileno Atático
CH ₂ CH ₂	Monômero etileno
CO ₂	Dióxido de Carbono
DMA	Análise Dinâmico Mecânica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
ECN	Centro em Pesquisa em Energia da Holanda
EP	Propileno etileno
HALS	<i>Hindered Amine Light Stabilizers</i>
HCl	Ácido clorídrico
iPP	Polipropileno Isotático
LEDs	<i>Light Emitting Diodes</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPDEAS	Núcleo de P&D em Energia Auto Sustentável
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RCP	Polipropileno copolímero randômico
SEEOFs	<i>Solar energy excited optical fiber</i>
sPP	Polipropileno Sindiotático
T _g	Temperatura de transição vítrea
UV	Ultra-Violeta

LISTA DE SÍMBOLOS

$[\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\sim]$	Concentração de PVC degradado, mol.L^{-1}
$[\text{Cl}^\cdot]$	Concentração do cloro radicalar, mol.L^{-1}
$[\text{PVC}]$	Concentração de PVC, mol.L^{-1}
$[\text{PVC}^\cdot]$	Concentração de PVC radicalar, mol.L^{-1}
A	Fator pré-exponencial, s^{-1}
E	Energia, J
I_0	Irradiação incidente na superfície da amostra, W.m^{-2}
I_s	Irradiação incidente não absorvida na superfície do PVC, W.m^{-2}
k_1	Constante de reação de degradação do PVC, s^{-1}
k_2	Constante de reação da produção de HCl, s^{-1}
k_i	Constante inversa de reação de produção de HCl, s^{-1}
ℓ	Espessura do filme de PVC, cm
n	Coeficiente de Hill
R	Constante de Regnault, $\text{L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
S	Constante de saturação (equação de Hill), J
t	Tempo, s
T	Temperatura, K
TiO_2	Dióxido de Titânio
Y	Coeficiente de rendimento de absorção de energia química, J.mol^{-1}
α	Absortividade molar, $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
ΔY^0	Diferença de cor do PVC (amarelamento)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fotobiorreator de sacos plásticos.....	8
Figura 2. Fotobiorreator em sacos plásticos.....	9
Figura 3. Fotobiorreatores em vidro	9
Figura 4. Fotobiorreator em acrílico.....	10
Figura 5. Fotobiorreator tubular em PVC.....	11
Figura 6. Diagrama da planta de energia auto-sustentável do NPDEAS	11
Figura 7. Fotobiorreator construído no NPDEAS (2m x 5m x 8m).....	12
Figura 8. PVC cristal comprado em indústria nacional utilizado inicialmente após curto período de exposição	13
Figura 9. PVC cristal importado dos EUA e utilizado atualmente no NPDEAS após exposição	13
Figura 10. Tipos de ligação dos monômeros: a. linear; b. ramificada; c. ramificações em estrela; d. escalar; e. graftizado ou enxertado; f. semi-escalar; g. reticulado.....	14
Figura 11. Unidade de repetição do PVC.....	16
Figura 12. Formação de esferulitos a partir de lamelas no estado fundido no polipropileno Fonte: Callister (2008).....	17
Figura 13. Tensão de ruptura de blendas do elastômero utilizado em RCP Fonte: Exxonmobim, 2009	19
Figura 14. Diagrama de níveis de energia demonstrando os principais processos fotofísicos.....	22
Figura 15. Mecanismo autocatalítico de dehidrocloração do PVC	26
Figura 16. Perfil de degradação do PVC	28
Figura 17. Composição química do CHIMASSORB®	38
Figura 18. Chapas resultantes da prensagem após homogeneização.....	38
Figura 19. Corpos de prova para ensaio de tração 1. RP100; 2. RP90; 3. RP90UV	39
Figura 20. Aparato experimental para envelhecimento natural de polímeros..	39
Figura 21. Modelo de corpo de prova sugerido pela ASTM D 638M	40
Figura 23. Variação da concentração de HCl na simulação computacional para o PVC1	45

Figura 24. Variação da concentração de HCl na simulação computacional para o PVC3.....	45
Figura 28. Concentração de PVC em sua forma fundamental durante o tempo de simulação, para a composição PVC3.....	47
Figura 29. Mudança de cor causada no material simulado e comparado com dados experimentais de Real e Gardette (2001) para o PVC1	49
Figura 30. Mudança de cor causada no material simulado e comparado com dados experimentais de Real e Gardette (2001) para o PVC3	49
Figura 29. MEV das blendas sem exposição natural à intempéries	51
Figura 33. MEV das blendas com exposição natural à intempéries durante 15 semanas.....	52
Figura 34. MEV das blendas com exposição natural à intempéries durante 34 semanas.....	53
Figura 35. Valores de tensão de ruptura para os materiais (a) RP100; (b) RP90 e (c) RP90UV	54
Figura 36. Resultados dos ensaios mecânicos para as amostras:.....	55
Figura 37. Curva termogravimétrica obtida por TGA das amostras, após 34 semanas de exposição.....	56
Figura 38. Temperatura de degradação das diferentes composições.....	57
Figura 39. Cristalinidade das amostras obtidas através de DSC.....	58
Figura 40. Curva de fusão das amostras ao longo do período de exposição a) RP100; b) RP90 e; c) RP90UV	60
Figura 41. Representação gráfica do comportamento térmico dinâmico-mecânico a) RP100; b) RP90 e; c) RP90UV	61
Figura 42. Processos observados durante a fotodegradação de polímeros....	64
Figura 43. Mecanismo de ação de estabilizantes da classe HALS	66
Figura 44. Comparativo de custo por densidade de diversos termoplásticos..	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Rendimento em termos de produtividade utilizando luz solar como fonte de energia luminosa	5
Tabela 2. Principais características do cultivo de microrganismos em fotobiorreatores de acordo com a fonte de luz	6
Tabela 3. Processos fotofísicos importantes.....	22
Tabela 4. Características dos materiais utilizados na preparação das blendas	37
Tabela 5. Características e nomenclatura dos materiais em estudo.....	38
Tabela 6. Parâmetros utilizados na simulação.....	44
Tabela 7. Temperaturas de transição vítrea das blendas em diferentes períodos de exposição	62
Tabela 8. Etapas envolvidas na termooxidação do PP	63

RESUMO

A avaliação de diferentes materiais para aplicações em fotobiorreatores, bem como o desenvolvimento de novos é fundamental para viabilizar o custo da produção de microalgas, principalmente para a finalidade de produção de biocombustíveis. Sabe-se que o PVC é um dos materiais mais comumente utilizados, apesar das controvérsias relacionadas à utilização do mesmo. Tendo em vista a necessidade do conhecimento do tempo de duração destes materiais quando expostos à intempéries, foi desenvolvido um modelo matemático simplificado para a predição do envelhecimento do PVC. O modelo foi baseado no processo de dehidrocloração em atmosfera inerte. Como diferencial, foi aplicado um modelo cooperativo com a introdução da equação de Hill para ajuste dos modelos atuais. Os resultados obtidos na simulação computacional foram comparados com publicações prévias na literatura e foram obtidas correlações quantitativas e qualitativas satisfatórias para um modelo simplificado. Como conclusão, o modelo avançou na questão do perfil obtido para as predições matemáticas atualmente apresentadas e a simulação mostrou-se como uma importante ferramenta no estudo de novas formulações. Também foram estudadas blendas de polipropileno copolímero randômico (RCP) com um elastômero oleofínico (EPR) como alternativa aos materiais atualmente utilizados. Foram estudadas amostras com adição de 10% de EPR (m/m) na matriz de RCP, sendo estas com ou sem adição de anti-UV. Os resultados obtidos demonstraram que após 15 semanas de exposição à intempéries naturais resultaram em uma amostra frágil para 100% de RCP, enquanto que a adição do elastômero oleofínico auxiliou na manutenção das propriedades térmicas e óticas do material. Ainda, foi observada uma tendência de formação de entrecruzamento nas amostras com adição do elastômero oleofínico anteriormente à cisão das cadeias, resultando em um retardamento do processo de terminação do envelhecimento. No caso das amostras com adição de anti-UV, foi observada a melhor resposta frente ao envelhecimento, sendo que as estas amostras não apresentaram alterações significativas em seu comportamento térmico, ótico e mecânico.

Palavras-chave: polipropileno copolímero randômico, fotobiorreatores, PVC

ABSTRACT

The evaluation of different materials used in photobioreactors and the development of alternative ones is essential to enable the cost of microalgae production, mainly for the purpose of biofuel production. It is known that PVC is a commonly used material, despite the environmental controversy relating to its use thereof. In view of the need to assess the life cycle of these materials subjected to outdoor environmental conditions, a simplified mathematical model to predict the aging of PVC was developed. The model was based on the dehydrochloration process in an inert atmosphere. A cooperative equation was introduced in the formulation based on the Hill equation to fit the current models. Previously published experimental data were used to validate the numerical simulation results obtained with the model, with good quantitative and qualitative agreement. In conclusion, the model represents an advance in obtaining realistic PVC ageing predictions in comparison to the current available ones and is expected to be a useful tool for simulation, design, and optimization of PVC for minimum photodegradation. In addition, blends of polypropylene random copolymer (RCP) with an oleofinic elastomer (EPR) were studied as an alternative to currently used materials. Samples were studied by adding 10% EPR (w/w) in PCR matrix, which are with or without the addition of anti-UV. After 15 weeks of exposure to natural weathering the 100% RCP sample showed a fragile behavior while the addition of the oleofinic elastomer helped maintaining the thermal, mechanical and optical properties of the material. Furthermore, it was observed a crosslinking tendency in the samples with the addition of the oleofinic elastomer, resulting in a delay of the termination aging process. The samples with the anti-UV showed the best response against aging, without any significant changes in their thermal, optical and mechanical response.

Key-words: copolymer random polypropylene, photobioreactor, PVC

1 INTRODUÇÃO

1.1 Energia e Meio Ambiente

A energia, bem como o ar e a água, é essencial à existência humana como conhecemos. Ao longo das gerações, a fonte de obtenção deste insumo evoluiu desde a queima de biomassa florestal para atividades mais simples, como aquecimento e cozimento; passando pela utilização abundante do carvão na Revolução Industrial principalmente para atividades industriais e, finalmente, chegando à exploração de petróleo e gás para atividades como transporte e processos de transformação energética.

Percebe-se através desta linha evolutiva, que as fontes fósseis de energia são a base do consumo mundial. No entanto, diversos estudos apontam o aumento exponencial da exploração destes recursos como causador de sua escassez e, por consequência, a um nível cada vez mais crítico de poluição ambiental através do incremento da concentração de gases nocivos à atmosfera (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

Faz-se necessária, portanto, uma mudança não apenas do atual – e elevado – padrão de consumo energético mundial, mas também das fontes de energia. É com isto, que pesquisas no âmbito energético têm-se voltado para a utilização cada vez mais eficiente de recursos naturais, por assim dizer, e de fontes que priorizem a utilização de insumos antes tidos como poluidores e que sejam economicamente favoráveis. É neste contexto que a comunidade científica tem dado especial atenção às microalgas. Estes microrganismos fotossintéticos possuem elevadas taxas de crescimento, alta capacidade de fixação biológica de CO₂ além de fácil adaptabilidade em ambientes agressivos, tais como efluentes agrícolas e industriais (D'AQUINO; SCHROEDER, 2009).

Apesar dos inúmeros produtos já obtidos das microalgas, a produção de biocombustíveis a partir das mesmas foi proposta inicialmente por Von Witsch através da constatação de que em condições de deficiência de nitrogênio, acumulam grandes quantidades de lipídeos, sendo na sua maioria triglicerídeos insaturados (óleos vegetais) (BENEMANN, 1997; Li et al., 2008; WIJFFELS; BARBOSA, 2010; OLTRA, 2011).

O cultivo de microalgas para fins farmacêuticos e alimentícios ocorre desde 1950 em países como Estados Unidos, Alemanha, Israel e Japão. Desde o princípio os mesmos têm sido realizados em lagoas abertas, rasas, com cultivo impulsionado através de pás e com produtividade em termos de biomassa relativamente baixa. Estes cultivos são economicamente interessantes, no entanto, resultam em baixas concentrações de biomassa, são altamente susceptíveis à contaminação e requerem grandes áreas para construção (SHEEHAN et al., 1998; BOROWITZKA, 1999).

A fim de se ultrapassar estas barreiras, a produção em larga escala vem sendo realizada em reatores fechados de alta eficiência – os fotobiorreatores, onde é possível controlar as condições de cultivo. Isto possibilita uma elevada produtividade, viabilizando a produção comercial de uma série de compostos de elevado valor (TREDICI, 2004; PÉREZ, 2007), tais como ácidos graxos poliinsaturados, corantes naturais, biopolímeros, fitoterápicos e biocombustíveis (BOROWITZKA, 1999; BELARBI et al., 2000). No entanto, apenas 10% do cultivo de microalgas é realizada em fotobiorreatores (BECKER, 1994; LEHR; POSTEN; CLEMENS, 2009). Isto se deve principalmente ao custo elevado – cerca de 10 vezes superior quando comparado aos cultivos em lagoas abertas (CHISTI, 2007), resultado de variáveis ainda pouco exploradas. Dentre estas variáveis, destacam-se os materiais utilizados para a confecção destes equipamentos, principalmente devido às características exigidas.

Uma vez que microalgas são organismos fotossintéticos, ou seja, crescem e se reproduzem usando a fotossíntese para converter a luz em energia química (SHEEHAN et al., 1998), muitos têm sido os métodos de aproveitamento de luz propostos para fotobiorreatores, sendo que alguns deles utilizam fontes artificiais, como LEDs, para suprir a necessidade fotossintética das microalgas quando em pequena escala. Porém, estes sistemas são onerosos e impactam de forma negativa no quesito ambiental quando em escalas maiores. Para evitar isto, os fotobiorreatores têm sido construídos a partir de materiais transparentes, permitindo assim, a utilização de energia solar para o cultivo dos microrganismos. No entanto, os materiais mais tradicionalmente utilizados tais como acrílico, policarbonato e vidro, resultam em um alto custo energético e econômico, impactando de forma negativa no

ciclo de vida destes cultivos e tornando seus produtos finais extremamente onerosos quando comparados com outras fontes dos mesmos.

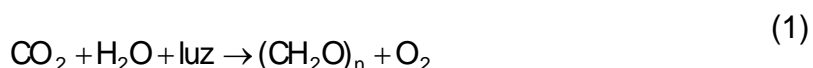
Assim, a presente dissertação traz uma análise abrangente sobre os materiais mais comumente utilizados e seu impacto econômico e ambiental no cultivo de microalgas em fotobiorreatores através, principalmente, do estudo do envelhecimento dos mesmos. Desta maneira, contém sete capítulos, incluindo a introdução onde é apresentada principalmente a motivação para este trabalho. Em seguida está Revisão Bibliográfica, onde estão expostos conceitos relacionados à luminosidade necessária em fotobiorreatores, fontes alternativas de luz, materiais já utilizados nestes equipamentos; bem como a conceituação da parte de polímeros, obtendo um levantamento valioso das características desejadas para a aplicação. No capítulo três encontram-se os objetivos deste trabalho, seguido do capítulo quatro, onde são definidos Materiais e Métodos utilizados no decorrer do desenvolvimento. Finalizando esta dissertação, têm-se o capítulo cinco – este dividido em dois subcapítulos importantes, como será visto logo mais – que discorre sobre os Resultados obtidos, e os capítulos seis, sete e oito, estes sendo Conclusões, Sugestões para trabalhos futuros e Referências Bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Necessidade luminosa de microalgas

Um dos grandes fatores limitantes para os organismos fotossintetizantes é a eficiência de utilização da luz. Isto se deve ao fato de a fotossíntese ser um processo não térmico, mas de conversão de energia luminosa em energia química. Estes processos são relativamente limitados a determinados comprimentos de onda, que possuem a quantidade de energia necessária para o processo fotoquímico (CHEN e BLANKENSHIP, 2011).

No caso da molécula de clorofila, a fotossíntese é iniciada pela captura da energia luminosa e conversão em energia química através da utilização da água e do dióxido de carbono, de acordo com a Equação (1) (YEH e CHUNG, 2009). Esta reação converte aproximadamente 27% da radiação solar em energia química, produzindo 467 kJ de energia por mol de CH₂O formado (KUMAR et al., 2011).



De toda a radiação solar, apenas uma pequena banda é fotossinteticamente ativa – entre 400-740 nm (LEHR; POSTEN, 2009). A molécula de clorofila absorve de forma mais eficiente os comprimentos de onda no azul e vermelho. Os comprimentos de onda no amarelo e verde são refletidos ou transmitidos, sendo assim não são considerados importantes para o processo fotossintético (YEH e CHUNG, 2009).

No que tange ao estudo de novos materiais para cultivo de microalgas, estes deverão ser avaliados de acordo também com sua transmitância em comprimentos de onda pertinentes ao cultivo do gênero específico o que, indubitavelmente, aumenta o número de possibilidades, reduzindo custos.

2.2 Fontes de energia luminosa em fotobiorreatores

Fotobiorreatores podem ser descritos como reservatórios fechados configurados para utilizar a luz em processos fotossintéticos visando o controle da produção de biomassa. Estes equipamentos têm recebido atenção por causa de vantagens sobre os sistemas abertos de cultivo, destacando-se a

possibilidade de controle de parâmetros ambientais. Com isto, diminuem os problemas referentes à contaminação por outros microrganismos, resultando em uma maior taxa de produtividade, já que não há competição pelos nutrientes dispostos no meio.

Estes equipamentos são caracterizados por apresentarem grandes áreas de exposição à iluminação (UGWU et al., 2008), sendo que a fonte e a intensidade luminosa são fatores críticos para um crescimento eficiente de microalgas. Nos cultivos externos, a luz solar é a principal fonte de energia, já em fotobiorreatores internos, é possível utilizar fontes artificiais de iluminação para incrementar a radiação (HSIEH e WU, 2009; CHEN et al., 2010).

A fim de se diminuir os custos, estudos têm sido desenvolvidos para se utilizar de forma eficiente a luz solar e, com isto, tem-se alcançado elevadas produtividades, como pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1. Rendimento em termos de produtividade utilizando luz solar como fonte de energia luminosa

Espécie de microalga	Produtividade (g.m⁻².d⁻¹)	Rendimento (g.MJ⁻¹)	Referência
<i>Arthrospira platensis</i>	38,2	2,084	Carlozzi (2003)
<i>Synechosystis aquatilis</i>	45	3,75	Ugwu et al. (2005)
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	14,5	0,734	Hall et al (2003)
<i>Chlorella sp.</i>	23,5	2,838	Doucha e Lívanský (2008)

Chen et al. (2008) estudaram fotobiorreatores iluminados com fibra ótica excitada por luz solar (SEEOFs) e lâmpadas externas de tungstênio. Neste sistema, as fibras ópticas são excitadas por um sistema coletor de luz solar durante o dia enquanto à noite apenas o sistema de lâmpadas permanecia ligado. Fotobiorreatores iluminados internamente a partir de lâmpadas fluorescentes também foram propostos (OGBONA et al., 1996).

Outra tecnologia que tem recebido atenção da comunidade científica é a tecnologia de LEDs (*light-emitting diodes*), que possui como vantagem longa

expectativa de vida útil, baixa geração de calor, alta eficiência de conversão e boa tolerância entre ciclos *on/off* (WANG et al., 2007; YEH e CHUNG, 2009).

A Tabela 2 apresenta as principais características de diversas fontes de iluminação bem como a relação de consumo de eletricidade de cada uma.

Tabela 2. Principais características do cultivo de microrganismos em fotobiorreatores de acordo com a fonte de luz

Fonte de luz	Característica	Consumo de eletricidade (kW-h)
Fontes convencionais de luz artificial	Elevada produção de biomassa, alta estabilidade, larga área de iluminação, baixo custo de construção	40,32
LEDs	Baixo consumo de energia, baixa geração de calor, longa expectativa de vida, tolerância a alta frequência	20,16
Fibra ótica excitada por lâmpada de metal haleto (OF-MH)	Elevado consumo de energia, distribuição de luz uniforme, menor necessidade de espaço, baixo risco de contaminação	36,0
Fibra ótica excitada por energia solar (OF-solar)	Baixo consumo de energia, distribuição de luz uniforme, necessidade de espaço interno menor, baixo custo e risco de contaminação	1,0
LED/OF-solar combinada com energia eólica/painel solar	Sem consumo de energia, distribuição de luz uniforme, necessidade de espaço interno menor, baixo risco de contaminação	0

Adaptado de: (CHEN et al., 2011)

Como observado na Tabela 2, a utilização de fontes de energia artificiais de alto rendimento de biomassa, tais como LEDs e fibras ópticas, geram custos elevados, o que impacta de forma negativa tanto na viabilidade econômica quanto na análise energética destes sistemas.

O sol fornece um total de $5,7 \cdot 10^{24}$ MJ de energia luminosa por ano - 10.000 vezes o consumido por todas as atividades humanas – e possui um espectro que varia de 290 a 3.000 nm. Destes, menos de 10% é radiação ultravioleta, aproximadamente 50% é luz visível e 40% constitui-se de luz no espectro do infravermelho (IF) (SCHNABEL, 1992). Assim, a utilização desta fonte ainda se mostra como a melhor alternativa para tornar a produção de microalgas para biocombustíveis viável.

A utilização da energia solar, apresenta dentre muitas vantagens:

- a. Ser gratuita;
- b. Fornece todo o espectro de radiação;
- c. Com filtros específicos pode fornecer o comprimento de onda adequado para o cultivo da espécie desejada;
- d. Não necessita de materiais e instalações específicos para sua aplicação.

Assim, a utilização eficiente da energia solar para o cultivo de microalgas pode resolver de forma simultânea o alto custo de operação, o consumo elétrico e a poluição ambiental (CHEN et al., 2008; CHEN et al., 2010).

2.3 Materiais utilizados em fotobiorreatores

Como exposto anteriormente, o material utilizado impacta o custo final do produto. A escolha deve se basear nas necessidades destes sistemas, ou seja, deve promover transparência suficiente na faixa de necessidade luminosa da espécie em questão, bem como ser atóxico, inerte – não influenciando na composição do meio – e suportar o método de esterilização utilizado (CSÖGOR et al., 1999). Estes materiais ainda devem ser facilmente encontrados próximos à planta de cultivo e terem compatibilidade com os materiais utilizados nas conexões e estruturas afins dos equipamentos.

Burgess e Fernández-Velasco (2007) fizeram um levantamento dos materiais utilizados por diversos autores em fotobiorreatores tubulares. Segundo a revisão, destacam-se o vidro, o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polimetilmetacrilato (PMMA), ou acrílico. Estes materiais são largamente utilizados, devidas suas características ópticas e, no caso do

PEAD, o custo é um fator relevante, como será apresentado nos capítulos a seguir.

Uma iniciativa que se tem destacado e difundido é a utilização de sacos plásticos (Figura 1), que possuem menor custo e maior facilidade de manipulação, tendo destaque o projeto desenvolvido pela empresa *Novagreen*. Nesta, o cultivo tem em vista a produção de insumos para as indústrias farmacêutica, alimentícia e cosmética (LEHR e POSTEN, 2009).



Figura 1. Fotobiorreator de sacos plásticos

Fonte: Lehr & Posten (2009)

Na Alemanha têm sido desenvolvidos projetos com uma grande variedade de materiais, desde sacos plásticos, como no exemplo em Bergheim (Figura 2), até plantas em larga escala em vidro, com destaque para a planta Klötze (Figura 3).



Figura 2. Fotobiorreator em sacos plásticos
Fonte: Willemse (2009)



Figura 3. Fotobiorreatores em vidro
Fonte: www.algomed.de

A planta de Klötze consiste em 500 km de tubos de vidro, dentro de uma estufa, com volume total de 700 m³ e produção de 100 toneladas de biomassa de *Chlorella* seca por hectare (POSTEN, 2011).

Também em **vidro**, Degen *et al.* (2001) propôs um fotobiorreator de placas planas, tendo em vista a melhor utilização da luz. Foi fabricado com uma área de iluminação frontal de 0,084 m² e forneceu uma taxa máxima de crescimento específico de 0,08 h⁻¹.

As plantas em acrílico foram as primeiras a serem feitas devido às características ópticas do material são atrativas para o cultivo de microalgas. O Centro de Pesquisa em Energia da Holanda (ECN) estuda conversão fotobiológica sobre condições climáticas reais. Para tanto, foram construídas colunas de bolha em acrílico, inteiramente instrumentados, com volume entre 50-60 litros (ECN).



Figura 4. Fotobiorreator em acrílico

Fonte: bioenergy-noe.com

Outro material largamente utilizado é o PVC cristal, que está representado na Figura 5, sendo mais aplicado em reatores tubulares devido à facilidade de produção e ao custo final (WATANABE, HALL e DAVID; 1996; TRAVIESO *et al.*, 2001; SCOMA *et al.*, 2011).

Como se pode observar no diagrama esquemático da Figura 6, a concepção do NPDEAS tem como objetivo desenvolver um prédio autossustentável em energia, tendo como princípio o cultivo de microalgas. Estas, por sua vez, irão produzir o biocombustível necessário para utilização de equipamentos de multigeração adaptados para biogás e biodiesel e, por consequência, geração de energia elétrica suficiente para sustentar o prédio onde se encontra toda a estrutura de pesquisa e convivências do NPDEAS.



Figura 7. Fotobiorreator construído no NPDEAS (2m x 5m x 8m)

No momento da escolha do material, foi utilizado como critério primordial o custo envolvido. Por isso o PVC foi selecionado. No entanto, não foram verificados outros fatores de impacto quando da escolha de um material (Seção 2.5.1). No entanto, para se alcançar o custo desejado, a formulação do material não contemplou a adição com resina anti-UV, o que resultou em um material amarelado e abaulado após pouco tempo de exposição (Figura 8) Com isto, tem-se recorrido à importação de um PVC cristal que inclui aditivação com anti-UV (Figura 9). O mesmo está sendo utilizado com sucesso, mas

impôs ao projeto um custo elevado, que certamente é refletido no custo do produto final, ou seja, no custo da energia gerada para alimentação do prédio.



Figura 8. PVC cristal comprado em indústria nacional utilizado inicialmente após curto período de exposição



Figura 9. PVC cristal importado dos EUA e utilizado atualmente no NPDEAS após exposição

Assim, tem-se realizado esforços por parte da equipe do NPDEAS em conjunto com empresas nacionais para desenvolvimento de um PVC cristal de qualidades ópticas, mecânicas e químicas desejáveis para a aplicação em fotobiorreatores tubulares compactos.

Este trabalho envolve o estudo de um material alternativo, paralelamente ao desenvolvimento do PVC, com matéria-prima nacional e a

aplicação destes materiais. Portanto, a próxima seção deste capítulo destina-se ao levantamento das características dos polímeros mais utilizados de forma geral, as características desejadas para aplicação neste projeto, a disponibilidade destes materiais na indústria nacional e o custo envolvido de modo a basear a justificativa da escolha do material estudado durante o desenvolvimento deste mestrado.

2.5 Polímeros

2.5.1 Características gerais

De uma forma geral, *polímeros* são macromoléculas compostas de um grande número de repetições de unidades químicas, os *monômeros*. A forma na qual estas unidades químicas estão ligadas (Figura 10) irá definir características físico-químicas e o comportamento mecânico destes materiais. Outras propriedades que definem estas características são grau de polimerização, plastificação, entre outras (AKCELRUD, 2007).

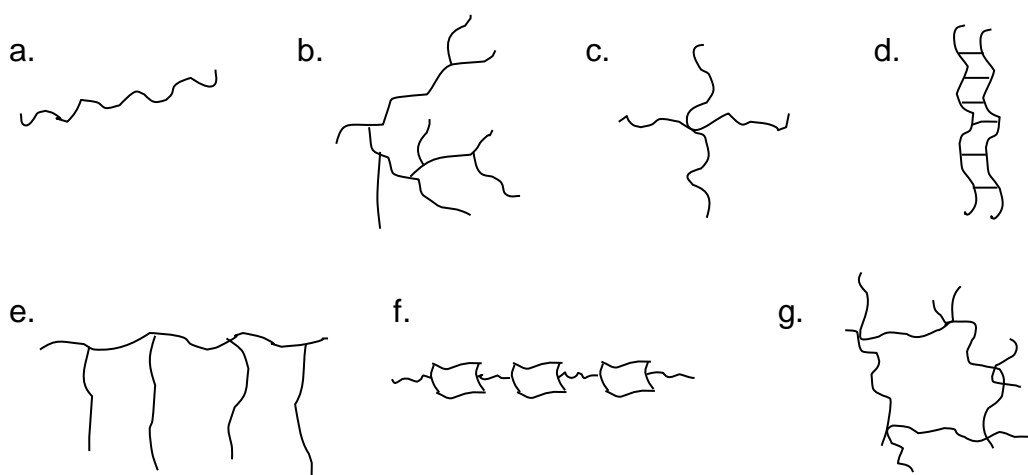


Figura 10. Tipos de ligação dos monômeros: a. linear; b. ramificada; c. ramificações em estrela; d. escalar; e. graftizado ou enxertado; f. semi-escalar; g. reticulado

Adaptado de: Akcelrud (2007)

No que tange às propriedades ópticas, a forma na qual as cadeias do polímero estão ordenadas irá influenciar de forma decisiva este fator. A interação da luz com os sólidos irá depender da relação entre a intensidade de radiação que incide sobre o material e a intensidade que é transmitida pelo mesmo, sendo que neste percurso a radiação luminosa pode ser absorvida

pelo material ou ser refletida. É esta interação e seu resultado que resulta na definição de óptica de cada material. Polímeros transparentes são aqueles capazes de transmitir a luz com pequena interferência da absorção ou da reflexão. Aqueles nos quais a luz é transmitida de uma forma difusa, de maneira a não permitir a distinção com clareza de objetos opostos ao material são chamados de translúcidos. E por final, os polímeros que não permitem a transmissão de luz são os chamados opacos (CALLISTER, 2008).

Para a seleção do polímero a ser utilizado na aplicação para produção de microalgas em fotobiorreatores, na condição de utilização de luz solar, devem ser considerados os seguintes aspectos:

- Tempo de vida do material quando exposto a intempéries;
- Impacto no custo do produto final (biocombustíveis, fármacos, suplementos alimentares, etc.);
- Impacto na sustentabilidade final da planta (Análise de Ciclo de Vida);
- Disponibilidade de fornecimento próxima à planta;
- Transmitância

Abaixo encontra-se uma breve revisão dos materiais mais comumente utilizados para este fim, citados na seção anterior.

Poli(cloreto de vinila) (PVC)

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido do mundo, é conhecido por sua versatilidade na aplicação em construção civil, com formulação rígida para tubos de água e esgoto, conduítes, revestimentos de cabos, entre outros. Filmes de PVC são utilizados em embalagens de bens de consumo (ANDRADY, 1999; RODOLFO JR. et al, 2006).

Este polímero é obtido a partir de insumos provenientes do sal marinho ou da salgema em sua maioria, mas apresenta ainda 43% de insumos provenientes de fontes não renováveis, tais como petróleo e gás natural. São produzidos quatro tipos: PVC rígido, isento de plastificantes, PVC flexível ou plastificado, PVC transparente (amorfo) e PVC expandido. O mesmo é caracterizado como um material para aplicações de longo ciclo de vida quando em suas aplicações mais comuns, já que, quando utilizado em aplicações com

maior exposição solar, tais como embalagens, pode ter um período de vida de menos de dois anos (RODOLFO JR. et al., 2006; WYPYCH, 2008).

O grande debate envolvendo o PVC é referente ao fato de o mesmo ser um composto clorado e ao seu impacto ecotoxicológico, o mesmo de produtos agora extintos, como DDTs e CFCs. Tem-se feito esforços referentes à substituição do cloro presente no PVC por outros grupos funcionais (KLEIJN et al., 2008).

Sua unidade de repetição (Figura 11), possui um peso molecular de 62,5 g.mol⁻¹ e os valores finais do PVC de taticidade, compressibilidade e densidade dependem basicamente de sua temperatura de polimerização.

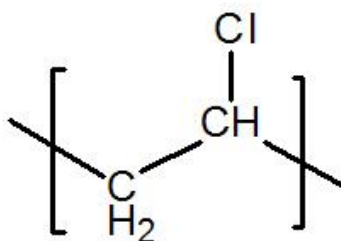


Figura 11. Unidade de repetição do PVC

Fonte: <http://crq4.org.br>

Opticamente, o PVC que absorve na região do visível nas proximidades de 360 nm (ANDRADY, 1999).

Polipropileno (PP)

Um dos termoplásticos mais importantes da atualidade, o polipropileno é a terceira resina polimérica mais consumida no mundo. Seu monômero, o propeno, ou propileno, -[CH₂CHCH₃]-, é obtido a partir do resíduo de craqueamento da nafta.

O PP apresenta elevada rigidez e resistência a altas temperaturas, bem como boas propriedades mecânicas, podendo ser comparado nestes quesitos aos polímeros de engenharia. Ambientalmente, é bem aceito por ser reciclável e de fácil incineração (MONTENEGRO et al., 1996). É uma polioleofina semicristalina, no qual o grau de cristalinidade e as estruturas cristalinas dependem da estereoquímica da molécula, das condições de cristalização e de processamento, além da adição ou não de aditivos.

O polipropileno é formado através de estruturas conhecidas como lamelas. O tamanho destas depende da temperatura de cristalização e do método de processamento do material. As lamelas que crescem em direção radial formam esferulitos que, no caso do polipropileno, possuem tamanho de 1-50 μm (Figura 12). O tamanho final, no entanto, é consequência da taxa de crescimento dos cristais em relação à taxa de nucleação, característico do polímero e das condições de cristalização (COWIE, 1991).

Estas lamelas são conectadas por regiões amorfas, através de forças fracas, ligações estas que promovem flexibilidade e resistência ao impacto às regiões cristalinas e seu processo formação é de extrema importância para a definição das características finais do polímero, através da sua morfologia.

Os esferulitos, por sua vez, apresentam diferentes graus de perfeição, e têm seu volume completamente preenchido com material cristalizado, os cristalitos (MAIER et al., 1999).

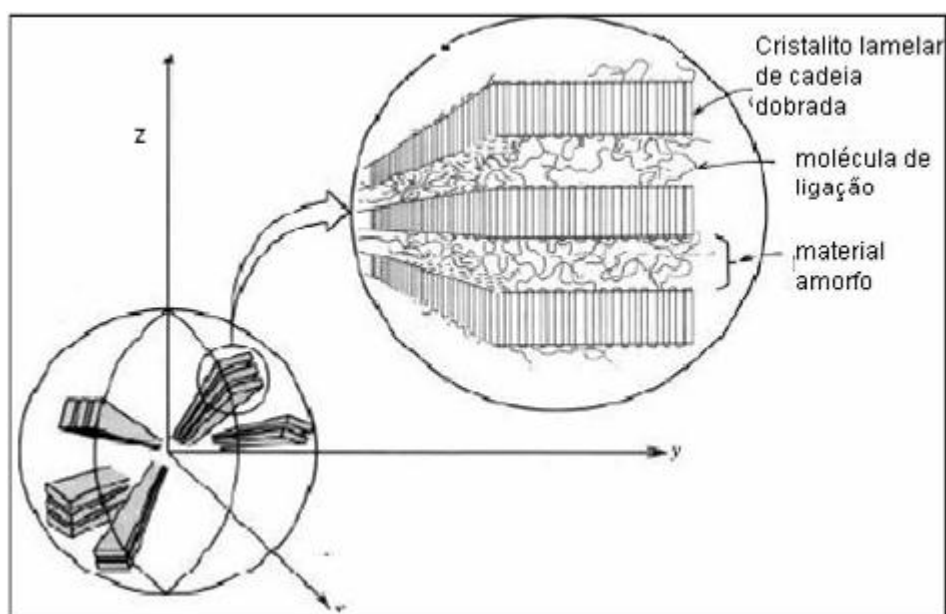


Figura 12. Formação de esferulitos a partir de lamelas no estado fundido no polipropileno

Fonte: Callister (2008)

As diferentes formas morfológicas do polipropileno dependem da taticidade da resina e das condições de cristalização como pressão, temperatura e taxa de resfriamento (MONASSE; HAUDIN, 1995). Com isto, os propilenos são classificados através de sua estereoquímica em três configurações: polipropileno isotático (iPP), polipropileno sindiotático (sPP) e

polipropileno atático (aPP). Tanto o polipropileno isotático quanto o sindiotático são estruturas cristalizáveis, podendo gerar uma infinidade de produtos, enquanto que o polipropileno atático é um polímero amorfo que não possui nenhuma ordem em específico (HANAMOTO, 2005).

Comercialmente, o polipropileno é produzido de acordo com as propriedades desejadas: a. polipropileno homopolímero; b. polipropileno copolímero; c. polipropileno copolímero randômico, entre outros. No que tange à importância deste trabalho, destaca-se a utilização do polipropileno copolímero randômico.

– Polipropileno copolímero randômico (RCP)

Este copolímero é produzido através da adição de um comonômero, mais comumente o eteno, durante a reação de polimerização. É utilizado em aplicações nas quais se faz necessária transparência e alta resistência ao impacto.

A estrutura do copolímero randômico é similar à estrutura do polipropileno isotático, mas o arranjo dos átomos é randomicamente interrompido devido à presença do comonômero, resultando em efeito similar ao incremento da taticidade, aumentando a mobilidade das cadeias, reduzindo a cristalinidade e, conseqüentemente, obtendo-se um aumento da transparência se comparado com o PP homopolímero. Quanto à resistência à radiação, este material apresenta elevada estabilidade aos raios gama e, com aditivos apropriados, boa resistência à radiação em geral (MAIER et al., 1999).

– Elastômero oleofínico

O elastômero oleofínico utilizado nesta Dissertação, comercialmente chamado de VistamaxxTM 6202, é um copolímero de propileno-etileno obtido pela tecnologia metalocênica, de propriedade da ExxpolTM. Como resultado de sua estrutura, este material apresenta características de elevada performance elástica, flexibilidade, adesão e, principalmente, propriedades ópticas diferenciadas.

Trata-se de um elastômero oleofínico com uma matriz predominante de propileno etileno (EP) amorfo com cristalitos bem dispersos de polipropileno

isotático, com 15% (m/m) de etileno. É indicado para manutenção da transparência do polipropileno copolímero randômico (RCP).

Blendas com RCP e contendo mais de 30% deste elastômero, fornecem valores extremamente elevados de alongamento à ruptura, através da formação de uma fase co-contínua. No entanto, devido à aplicação na fabricação de tubos, faz-se necessária a presença de determinada rigidez, o que não é afetada para pequenas concentrações do elastômero, como pode ser observado na Figura 13.

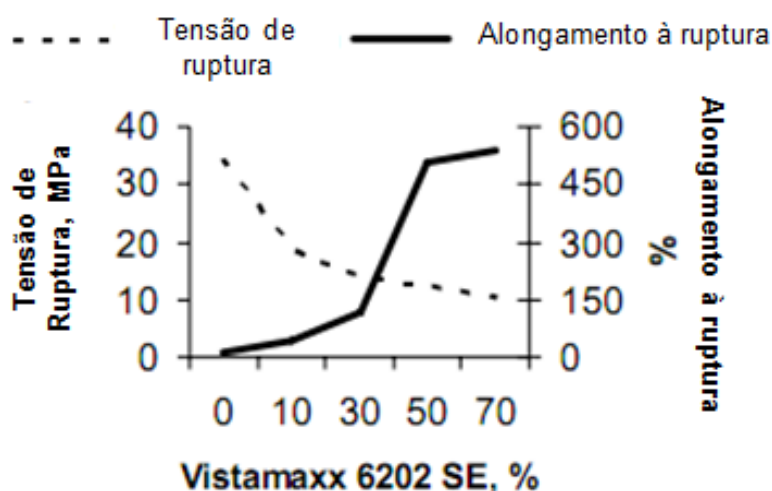


Figura 13. Tensão de ruptura de blendas do elastômero utilizado em RCP

Fonte: Exxonmobim, 2009

Quanto às propriedades ópticas, a adição de VistamaxxTM ao RCP pode produzir um material de baixa bruma (*haze*), melhorando a característica de transmitância do polímero (EXXONMOBIL, 2009).

Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

Este polímero é apresentado por alguns autores como o mais promissor na confecção de fotobiorreatores, principalmente no formato de sacos plásticos (Figura 2). Dentre as vantagens mais comumente apontadas deste polímero, destaca-se o fato de ser um material de baixo custo, comercialmente viável, alta transmitância de luz na região infravermelha e baixa transmitância na região do UV (<http://www.oilgae.com>).

O polietileno é um polímero semicristalino oleofínico, que possui como unidade de repetição o etileno – CH₂CH₂. Quando comparado ao polietileno de baixa densidade, é mais cristalino, o que o torna menos transparente, no

entanto, ainda satisfatório para a presente aplicação devido ao fato de ser utilizado na forma de filmes finos. Assim como o polipropileno, a parte cristalina do polietileno é organizada dentro de lamelas que crescem radialmente, formando esferulitos. Na indústria é utilizado na confecção de peças por moldagem a sopro, extrusão ou injeção; tais como garrafas, potes, caixas d'água, entre outros. (COUTINHO et al., 2003; MUNARO, 2007).

Polimetilmetacrilato (PMMA)

O PMMA, mais conhecido como acrílico ou Plexiglas®, é um poliacrílico obtido a partir do monômero éster metil propenoato de metila, de estrutura $[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]$. Tem como propriedade de elevado interesse a transparência – teoricamente 92% de transmissão – e baixa absorção de ultravioleta até 260 nm. Além disto, possui boas propriedades mecânicas, como elevada tenacidade à fratura ($0,7 - 1,6 \text{ J.cm}^{-3}.\text{m}^{1/2}$) e alta resistência a intempéries. Comercialmente é mais comum em sua forma atática, ainda que as formas sindiotáticas e isotáticas tenham sido sintetizadas (FELDMAN e BARBALATA, 1996; HSU, 1999; JAYASURIYA e PREMACHANDRA, 2007).

Devido a estas qualidades, este polímero é amplamente utilizado na substituição do vidro em veículos, insumos médicos e laboratoriais (FELDMAN e BARBALATA, 1996).

Polycarbonato (PC)

Da classe dos poliésteres, o polycarbonato é um termoplástico de engenharia completamente amorfo, o que resulta em elevada transparência com estabilidade dimensional superior a outros termoplásticos (MADKOUR, 1999). No entanto, o custo dele, quanto comparado com outros polímeros, impacta de forma negativa no custo final da produção de microalgas.

2.5.2 Fotodegradação de polímeros

Polímeros expostos ao ambiente externo de forma contínua, sob a ação do sol e do oxigênio podem apresentar alterações em suas propriedades através da ação das intempéries: radiação solar, umidade, precipitação e vento (LODI et al., 2007). Em polímeros lineares, o processo de degradação pode

resultar em redução do peso molecular, por exemplo, devido à diminuição do comprimento da cadeia, despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão das ligações químicas (PAOLI, 2008; SCHNABEL, 1982).

Diversos autores (HSUAN, LORD e KOERNER, 1991; KOERNER, 1998; SUITS e HSUAN, 2003) afirmam que a exposição de polímeros às intempéries desencadeia a degradação polimérica por efeitos térmicos e pela radiação ultravioleta (UV) (LODI, BUENO e ZORNBERG, 2007) - uma vez que os polímeros em geral são muito sensíveis à ação da luz UV devido à presença de cromóforos absorvedores de luz UV - ocasionando descoloração e amarelamento dos materiais (LODI e BUENO, 2003).

A degradação por ação da luz pode ocorrer basicamente por três mecanismos distintos: degradação fotoquímica, iniciação térmica e radiação de alta energia. A degradação fotoquímica é gerada pela ativação molecular do polímero através da absorção de um fóton de luz. Ou seja, a fotodegradação, ocorre quando a energia absorvida pelo polímero, por meio de cromóforos, é suficiente para gerar um estado excitado. Quando esta molécula em estado excitado retorna ao seu estado fundamental, ocorrerá uma dissipação de energia resultando em uma reação fotoquímica, conforme será melhor detalhado a seguir (SUPPAN, 1972). Portanto, divide-se a fotodegradação nos seguintes processos fotofísicos:

- i. Absorção, onde, um estado singleto (S) excitado é formado;
- ii. Cruzamento intersistema, gerando um estado excitado tripleto;
- iii. Formação de radicais livres a partir dos estados excitados tripleto (T) ou singleto (S);
- iv. Processo de transferência de energia, entre as moléculas doadora (D) e receptora (R).

O excitado singleto excitado é formado após a absorção do fóton (Figura 14). O estado inicial de uma molécula é o singleto fundamental (S_0), com os seus spins emparelhados no orbital e, após a absorção do fóton, o estado passa a ser singleto excitado (S_1 , S_2 , $S_3...$). Neste caso, ocorre o deslocamento de um elétron até um orbital de estado superior, ainda com elétrons emparelhados.

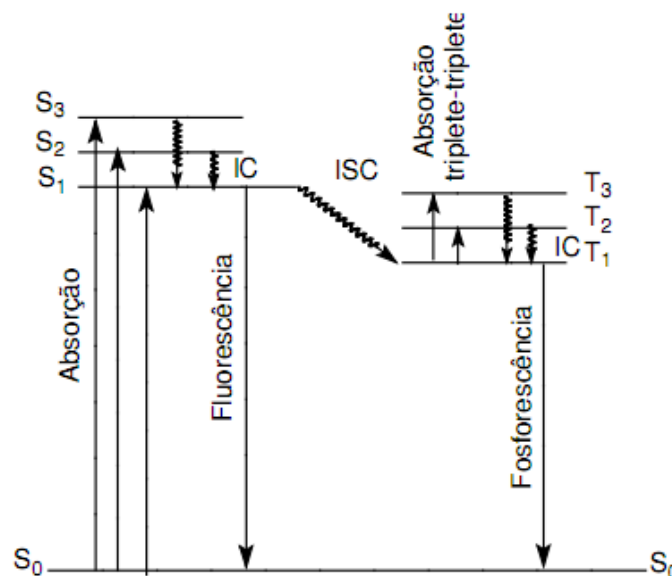


Figura 14. Diagrama de níveis de energia demonstrando os principais processos fotofísicos

Fonte: Santos (2008)

Já no estado tripleto, os elétrons estão desemparelhados, tornando-o estado excitado de maior tempo de vida, uma vez que existe uma maior distância interatômica em relação ao estado S_0 . Este estado é formado em duas etapas pelo cruzamento intersistema, ou transição não-radioativa: a. estado tripleto excitado de menor energia (T_1) - a partir do estado excitado singlete (S_1), e b. estado tripleto excitado de maior energia (T_2) – formado somente quando a molécula T_1 absorve um novo fóton. Após esta etapa inicial, esta energia contida na molécula na forma de estados excitados pode ser dissipada das seguintes maneiras (Tabela 3):

1. Luminescência (fluorescência e fosforescência) – processo radioativo
2. Processos não-radioativos
3. Processos de desativação bimolecular
4. Processos de dissociação

Tabela 3. Processos fotofísicos importantes

Absorção de fóton	$^1M + h\nu \rightarrow ^1M^*$ (1° estado excitado singlete)
	$^1M + h\nu \rightarrow ^1M^*$ (estado excitado de alta energia)
	$^1M + h\nu \rightarrow ^2M^* + ^2e^-$ (1° estado excitado singlete)
Processos	$^1M^* \rightarrow ^1M^* + \text{energia}$ (conversão interna)

não-radioativos	$^1M^* \rightarrow ^3M^* + \text{energia (sistema intercruzamento)}$
	$^1M^{**} \rightarrow ^1M^* + \text{energia (conversão interna)}$
	$^3M^{**} \rightarrow ^3M^* + \text{energia (conversão interna)}$
Processos radioativos	$^1M^* \rightarrow ^1M + h\nu \text{ (fluorescência)}$
	$^3M^* \rightarrow ^1M + h\nu \text{ (fosforescência)}$

Fonte: Schnabel (1982)

Fatores diversos irão determinar por qual destes processos ocorrerá a dissipação da energia é uma questão dependente de alguns fatores, sendo que o tempo de vida dos estados excitados é o mais importante deles. É durante estes processos que são favorecidas as quebras homolíticas das ligações químicas, gerando radicais livres (RABEK, 1995; PAOLI, 2008; SANTOS, 2008).

Deve-se ressaltar neste ponto de que a degradação fotoquímica somente irá ocorrer quando existe uma molécula apta a absorver um fóton, ou ainda *quantum*, de energia. Esta molécula é chamada de cromóforo, ou molécula iniciadora (MI), uma vez que este processo é também chamado de mecanismo de iniciação. Um aspecto importante da degradação fotoquímica de polímero é o fato de que é um processo localizado na superfície do polímero. A profundidade de penetração da luz irá depender de seu comprimento de onda, limitando-se quase que exclusivamente a alguns micrometros de espessura e, para se diminuir o ataque por esta via, são aplicados agentes de cor, os quais funcionam como filtros de luz pois formam estados excitados, sem que seu retorno ao estado normal prejudique o polímero, uma vez que a absorção de luz ocorrerá no aditivo. No entanto, a adição de agentes de cor irá promover menor transparência no polímero, pois se trata de um pigmento que absorverá todos os comprimentos de onda, exceto aquele de sua cor. Por exemplo, um agente de cor amarelo irá absorver todos os comprimentos de onda, não deixando que o polímero o faça, exceto o amarelo, resultando em uma cor levemente amarelada no material (PAOLI, 2008).

A degradação por iniciação térmica pode ocorrer por dois processos: unimoleculares ou bimoleculares, sendo que os processos unimoleculares podem implicar em cisão aleatória de cadeias, cisão aleatória de grupos laterais, ruptura de ligações fracas no meio da cadeia ou em grupos laterais ou

ruptura de ligações em grupos reativos na extremidade da cadeia. Independente da forma, este tipo de iniciação está ligado diretamente à forma de o polímero transportar calor, ou seja, sua condutividade térmica, sendo que um transporte de calor eficiente favorece a degradação térmica, o inverso pode causar uma degradação superficial.

Em um contexto geral, os polímeros são bons isolantes térmicos, mas o tempo de exposição a uma determinada temperatura e a velocidade de aquecimento também exercerão efeito na sua estabilidade térmica, sendo que, mesmo que o material não seja um bom condutor térmico, quando exposto a determinadas temperaturas se observará um amarelamento típico de processos da degradação térmica (BLOCH, 1999).

A iniciação por radiação de alta energia é um processo menos evidente, sendo causada por toda energia eletromagnética maior do que a energia de dissociação das ligações químicas e, diferentemente da iniciação fotoquímica, qualquer exposição a esta energia causará degradação. De um modo geral, a radiação de alta energia irá causar formação de produtos voláteis de baixa massa molar, formação de ligações duplas C=C conjugadas ou não, quebra da cadeia principal ou reticulação (SCHNABEL, 1982).

Várias têm sido as rotas buscadas pela indústria a fim de se evitar ou retardar estes processos, sendo comum a utilização de aditivos na formação ou de misturas poliméricas, tais como blendas, compostos, redes-interpenetrantes, redes-semi-interpenetrantes, etc. A formação de blendas é uma maneira mais econômica de se obter novos materiais sem o desenvolvimento de novos monômeros (MANO; MENDES, 1999). No entanto, para aplicação de qualquer uma destas alternativas, devem ser realizados testes específicos para cada material e aplicação a fim de se obter a melhor solução para cada caso.

2.6 Predição da fotodegradação do PVC

Empregado atualmente na confecção dos fotobiorreatores do NPDEAS, o PVC é apontado como um material promissor para a aplicação devido ao baixo custo, versatilidade e propriedades mecânicas desejáveis (ITO e NAGAI, 2007). No entanto, assim como outros materiais poliméricos, expostos à

intempéries, fica mais propício à ocorrência de degradação e, no caso do PVC, há o agravante de sua alta susceptibilidade ao deslocamento e ruptura de sua molécula com efeito catalítico, o HCl.

Sabe-se que, quando produzida, uma molécula perfeita de PVC não absorve radiação na região visível e ultravioleta, resultando em uma elevada estabilidade fotoquímica e térmica. No entanto, durante o processo de polimerização da cadeia do PVC são geradas irregularidades que resultam em ligações C-Cl mais fracas do que as usuais, levando um processo autocatalítico conhecido como dehidrocloração. As principais irregularidades apontadas na literatura são: ramificações na cadeia, polienos conjugados no meio e nas extremidades da cadeia, grupos cloro-alílicos, cloro-alquílicos, peróxidos e hidroperóxidos, grupos carbonila, estruturas cabeça-cabeça, impurezas metálicas, presença de resíduos do iniciador e de catalisador.

Com isto, o PVC começa a absorver comprimentos de onda entre 280 e 310 nm, o que acarreta em efeitos danosos, como o aumento da coloração da amostra pelo acúmulo de HCl no meio (WILKES et al., 1946; MINSKER et al., 1986; MORI, 1990; HOLLANDE e LAURENT, 1997; GIJSMAN, 1999; LAVERNE et al., 2008; KRONGAUZ et al., 2011).

O mecanismo de degradação do PVC (Figura 15) é iniciado pela formação de cloro radicalar ($\text{Cl}\cdot$) - uma etapa predecessora fundamental, que se comporta como a molécula em estado excitado. Este radical irá então caminhar pela molécula de PVC, promovendo a propagação através da excitação, de outros sítios idênticos e possivelmente gerando reticulação, pela interação com as moléculas vizinhas, que são a mesma unidade repetitiva. Este processo forma HCl, que é tido como um agente catalisador, auxiliando o mecanismo de eliminação (SIMON et al., 1990; WYPYCH, 2008).

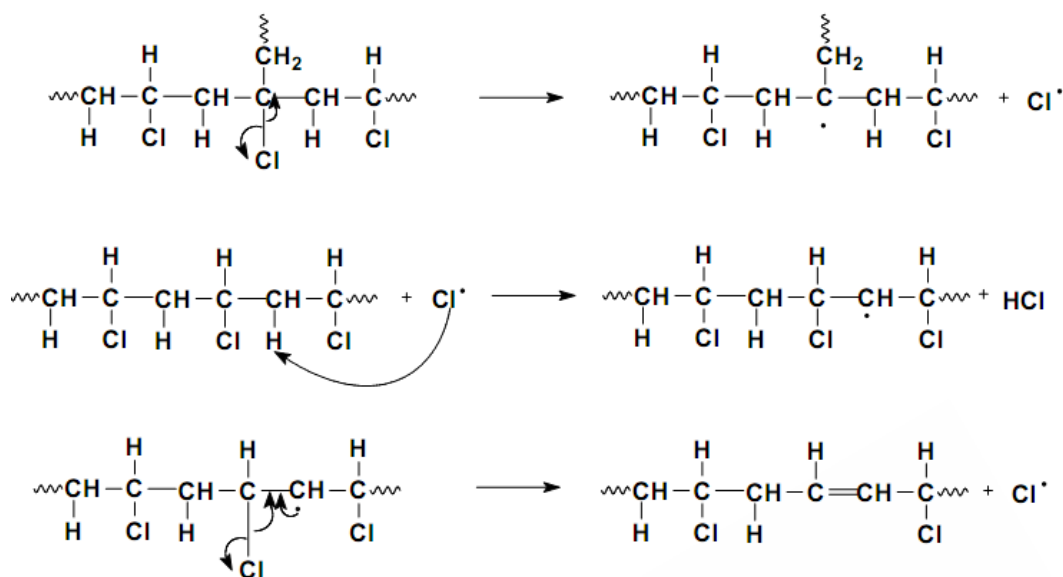


Figura 15. Mecanismo autocatalítico de dehidrocloração do PVC

Fonte: Paoli (2008)

Os mecanismos envolvidos neste processo são exaustivamente apresentados na literatura. Como forma de validação destes modelos de mecanismo, são utilizadas diversas técnicas tais como calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia, DMA, entre outras. Apesar de importante, a utilização destas metodologias demanda determinada carga de tempo para fornecer resultados. Com isto, o desenvolvimento de novos compostos poliméricos pode ser demorado (REAL et al., 2005; WIJDEKOP et al., 2005; GRAUSE et al., 2011).

A modelagem e simulação do comportamento de materiais poliméricos expostos a condições severas podem fornecer resultados instantâneos, auxiliando no entendimento da intensidade com a qual estes parâmetros afetam o tempo de vida útil do material. Especificamente quando tratamos do PVC, a dehidrocloração resulta de um complexo processo devido à formação de espécies intermediárias determinantes para a aceleração da reação. A formação destas espécies químicas, no entanto, é dependente de algumas condições destacando-se, principalmente, a temperatura e a constante de reação k (BYSTRITSKAYA et al., 1999). Arrhenius descreveu o comportamento desta constante de reação com a seguinte equação:

$$k_1 = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Onde, T é a temperatura (K), k_0 é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases. A partir desta, pode-se estabelecer de forma satisfatória a relação entre o aumento da temperatura e o incremento da taxa de degradação. No entanto, esta relação tem sido apontada como insuficiente para a predição mais precisa do envelhecimento de materiais, devido principalmente ao fato resultar em uma constante, não prevendo fatores que alterem a taxa de degradação. Pesquisadores têm sugerido que a taxa de degradação não se mantém constante durante o processo. Assim, muitos têm incluído o efeito dos radicais formados pela reação de degradação em seus modelos, efeito este conhecido como propagação, que tem impacto determinante principalmente na análise da degradação do PVC (BYSTRITSKAYA et al., 1999; CELINA et al., 2005), no entanto, a grande maioria utiliza temperaturas extremamente elevadas e resultados não isotérmicos (STAGGS, 2007; BRUNS et al., 2009).

Sánchez-Jimenez et al. (2010) propôs um modelo para predição do envelhecimento do PVC considerando dois diferentes processos de dehidrocloração envolvendo mecanismos de nucleação, crescimento e difusão de espécies. O modelo foi desenvolvido baseado na lei de Arrhenius e os resultados obtidos apresentaram de forma satisfatória a correlação entre a cinética de degradação térmica e as estruturas moleculares envolvidas no processo, no entanto, o mesmo utilizou para sua validação temperaturas acima de 450 K, temperaturas estas às quais o material em condições de intemperismo natural nunca estará exposto. No entanto, o diferencial que é apresentado por este modelo encontra-se na adição de um fator a fim de complementar o cálculo da constante de reação, k, através de Arrhenius. Os autores desenvolveram o modelo levando em consideração a Equação (3), proposta inicialmente por Kissinger, em 1957:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

Onde da/dt é a constante de reação, k , em função do tempo e $f(\alpha)$ é calculado através funções algébricas definidas a partir da cinética de degradação do polímero. O modelo matemático simplificado aqui apresentado baseia-se na lei de Arrhenius, conforme apresentada na Equação (2), no entanto, utiliza a suposição de diversos autores, de que o embasamento na equação como conhecida e aplicada não fornece dados satisfatórios para a predição do envelhecimento do PVC.

Particularmente no caso do PVC, estudos têm demonstrado um perfil muito característico durante a degradação (Figura 16). Real e Gardette (2001a) em seus estudos delinearam uma curva sigmoide durante o processo de envelhecimento acelerado de filmes de PVC, assim como outros autores.

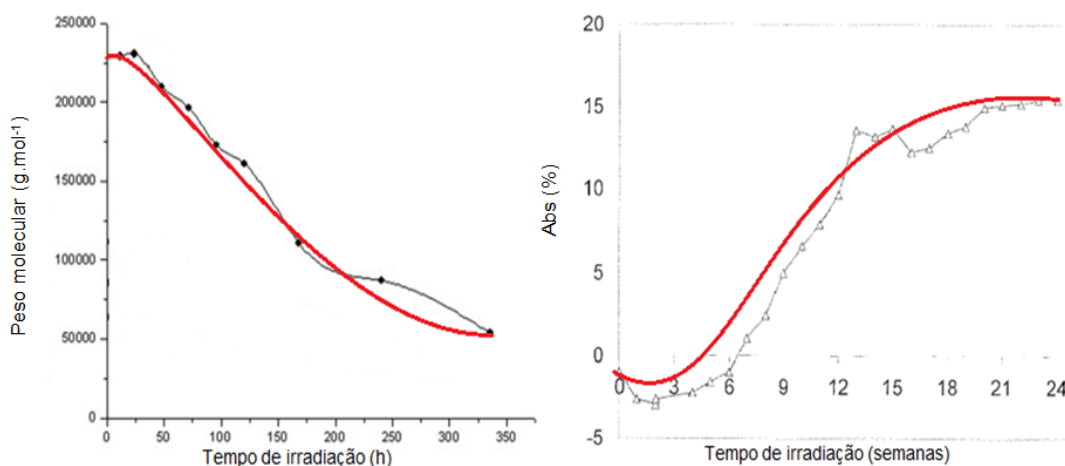


Figura 16. Perfil de degradação do PVC
Adaptado de: a) Shi et al (2006); b) García; Cibulsky. (2005)

Este mesmo perfil é observado na cinética enzimática, ou seja, macromoléculas formadas de unidades repetitivas, assim como os polímeros. Nestes casos, os modelos se utilizam da equação de Hill (Equação 4) foi utilizada pela primeira vez por A. V. Hill em 1910 para descrever a ligação entre o oxigênio e a hemoglobina, posteriormente foi introduzida em diversos conceitos de bioquímica, fisiologia e farmacologia, explicando a interação e o equilíbrio entre ligantes e receptores. A mesma é comumente utilizada para se descrever o número de moléculas ligantes necessárias para que se desencadeie uma determinada reação, refletindo em um modelo de mecanismo

de cooperação (WEISS, 1997). Este mecanismo é aplicado de forma satisfatória na cinética de reação do PVC, isto por que o processo de degradação acontece através do mecanismo de iniciação (Seção 2.5.2).

$$y = \frac{y_{\max} x^{\alpha}}{c^{\alpha} + x^{\alpha}} \quad (4)$$

A Equação (4) descreve a relação entre duas variáveis de forma não linear, x (variável independente) e y (variável dependente). Os três parâmetros utilizados na equação são y_{\max} , c e o coeficiente α (GOUTELLE, 2008).

A equação no Hill, no entanto, considerar a molécula “receptora” como uma desencadeadora da reação, ou seja, o iniciante. No caso da cinética de degradação do PVC a molécula iniciadora seria ligação fraca entre C-Cl. No entanto não estaria correto afirmar que esta ligação é a responsável pela propagação da reação, uma vez que esta não se acumula no sistema inicialmente, considerando que o número destas ligações existentes no início do processo não terá a possibilidade de aumentar, mas apenas de diminuir, não podendo então se caracterizar como o iniciador.

Analisando-se alguns modelos de cinética, percebe-se que o ácido clorídrico (HCl) acumulado no sistema é considerado como a molécula responsável pela propagação da reação, ou seja, a molécula absorvedora de energia luminosa. Esta energia absorvida, que fica contida na molécula, não é necessariamente igual à quantidade de energia que entra no sistema, mas sim a quantidade de energia que esta ligação é capaz de absorver sendo que seu excedente é transmitido para fora do sistema ou, ainda, refletido. Esta energia será aqui chamada de **energia química**, definida como a energia fornecida ao sistema que foi absorvida pela ligação Cl-C e permanece acumulada até o momento em que seja suficiente para desencadear a reação radicalar através da excitação da molécula no estado fundamental até um estado excitado.

Assim, está sendo proposto neste trabalho um modelo simplificado de predição do envelhecimento do PVC quando exposto à luz através da introdução do conceito de mecanismo cooperativo sugerido inicialmente por Hill.

2.6.1 Blendas

Blendas podem ser definidas como uma mistura física de, ao menos, duas substâncias macromoleculares – polímeros ou copolímeros –sem um necessário grau de reação química entre eles, sendo definidas desta forma apenas misturas poliméricas de concentração mínima de 2% em massa para cada componente (UTRACKI, 2002; AKCELRUD, 2007). A utilização de blendas representa uma das áreas de maior crescimento na ciência dos materiais e é responsável pela melhoria da estabilidade à degradação, no desenvolvimento de compósitos, de materiais biocompatíveis, na melhoria nas propriedades em geral, entre outros (LIPATOV, 2002; AKCELRUD, 2007).

As propriedades das blendas dependem de sua morfologia que, por sua vez, é dependente de aspectos como miscibilidade dos componentes, propriedades reológicas dos mesmos, composição da mistura e condições de processamento (PADILHA, 2007).

Miscibilidade e compatibilidade

Considerada a propriedade mais importante das blendas, a miscibilidade refere-se à solubilidade dos componentes e sua interação a nível molecular. Uma blenda miscível não apresenta segregação de fases, enquanto que uma blenda imiscível apresentará mais de uma fase. Devido à esta característica, raramente blendas formam materiais transparentes, exceto quando ambos materiais são transparentes em seu estado puro ou possuem o mesmo índice de refração (RODOLFO JR. et al., 2006; UTRACKI, 2002).

Algumas vezes, blendas podem ser miscíveis, no entanto, incompatíveis. Isto por que compatibilidade diz respeito às propriedades finais da blenda em comparação com as propriedades dos componentes iniciais, sendo consideradas incompatíveis aquelas na qual as propriedades finais são inferiores às dos componentes isolados. A compatibilidade é uma propriedade manipulável, através de agentes compatibilizantes, enquanto que a miscibilidade não pode ser modificada (RODOLFO JR. et al., 2006; MUNARO, 2007).

2.7 Desafios para viabilizar o cultivo de microalgas em fotobiorreatores

Tendo em vista os aspectos abordados, resumem-se abaixo desafios a serem ultrapassados, entre outros, no quesito materiais e aproveitamento de energia luminosa:

- Desenvolvimento de materiais de baixo custo se comparados com os de melhor sucesso atualmente – principalmente acrílico e vidro;
- Seleção de materiais que possam ser disponibilizados próximo às plantas de produção;
- Utilização de materiais que não tenham impacto significativo na análise de ciclo de vida da produção de microalgas;
- Utilização de materiais com tempo de duração satisfatório;
- Utilização de materiais que sejam ambientalmente favoráveis;
- Utilização de tecnologias de baixo custo para melhor utilização da energia solar;
- PD&I em biotecnologia para desenvolvimento de microalgas que possuam maior eficiência de conversão de energia luminosa em energia química.

3 OBJETIVOS

Com base nos desafios listados após a realização da revisão bibliográfica, selecionam-se alguns para serem abordados neste trabalho. Para tanto, definem-se o objetivo geral e os objetivos específicos da Dissertação.

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver materiais poliméricos transparentes para tubos de fotobioreatores compactos funcionais e duráveis.

3.2 Objetivos Específicos

- Estudar a fotodegradação de diferentes polímeros transparentes aplicados em fotobiorreatores;
- Estudar um material alternativo ao PVC atualmente utilizado, tendo em vista a estabilidade fototérmica;
- Preparar blendas de polipropileno copolímero randômico com um elastômero oleofínico e caracterizá-las quanto à resistência ao intemperismo natural e seus efeitos sobre as propriedades térmicas e mecânicas;
- Desenvolver um modelo simplificado para predição do envelhecimento do PVC.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho divide-se em duas etapas, sendo elas:

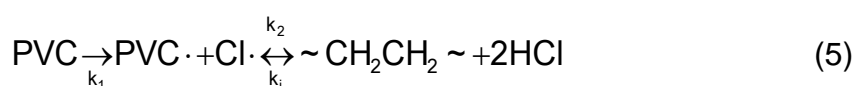
- Estudo do material utilizado atualmente nos fotobiorreatores do NPDEAS, o PVC, através do desenvolvimento de um modelo matemático simplificado para predição de seu envelhecimento;
- Estudo do envelhecimento de diferentes composições de Polipropileno copolímero randômico com o elastômero oleofínico quando exposto à intempérie natural.

Todas as blendas, bem como as chapas poliméricas e os ensaios foram realizados nos laboratórios do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), em Curitiba/PR. Em seguida, encontra-se a descrição da metodologia empregada nesse trabalho.

4.1 Modelo Matemático

4.1.1 Balanço das espécies

De acordo com a reação apresentada na Figura 15, foi considerado um mecanismo iônico, simplificado a seguir por uma equação sugerida por Starnes (2002). Nesta, o cloro radicalar ($\text{Cl}\cdot$) produzido é responsável pelo processo de transferência de energia que desencadeia a autoaceleração do processo de degradação.



A taxa de formação dos produtos de cada equação depende de suas constantes de reação, k_1 e k_2 , e da constante inversa de reação, k_i , em uma menor proporção, assim, $k_i \ll k_2$.

Baseada na conservação de espécies, o consumo das espécies químicas é considerada de acordo com as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{PVC}\cdot][\text{Cl}\cdot] - k_i[\sim \text{CH}_2\text{CH}_2 \sim][\text{HCl}] \quad (6)$$

$$\frac{d[\sim \text{CH}_2\text{CH}_2 \sim]}{dt} = k_2[\text{PVC}\cdot][\text{Cl}\cdot] - k_i[\sim \text{CH}_2\text{CH}_2 \sim][\text{HCl}] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = k_1[\text{PVC}] - k_2[\text{PVC}\cdot][\text{Cl}\cdot] - k_i[\sim \text{CH}_2\text{CH}_2 \sim][\text{HCl}] \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{PVC}\cdot]}{dt} = k_1[\text{PVC}] - k_2[\text{PVC}\cdot][\text{Cl}\cdot] - k_i[\sim \text{CH}_2\text{CH}_2 \sim][\text{HCl}] \quad (9)$$

Combinando-se a Equação diferencial (8) com a análise da cinética apresentada na Equação (5), pode-se obter um processo de primeira ordem relacionado à massa de polímero não degradado e à constante de reação, k_1 , conforme segue:

$$\frac{d[\text{PVC}]}{dt} = -k_1[\text{PVC}] \quad (10)$$

A constante de degradação k_1 , por sua vez, será calculada a partir da seguinte extrapolação, baseada em Arrhenius:

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{E_q^n}{S^n + E_q^n} \quad (11)$$

Onde n é o coeficiente de Hill, S é a constante de saturação e E_q é a energia química. Esta equação leva em consideração a variação de taxa de degradação da molécula de PVC em função da variação da energia química que, por sua vez, é calculada levando em consideração a irradiação incidente e as características do material, conforme será apresentado na seção a seguir.

Finalmente, a fim de se obter gráficos que possam ser comparados com dados da literatura, foi definido o termo de percentual de amarelamento da amostra da seguinte forma:

$$\Delta Y^0 = \frac{[\text{HCl}]}{[\text{PVC}]_0} 100 \quad (12')$$

Foi considerado que o percentual de amarelamento da amostra é dada em função da concentração de HCl (conhecidamente responsável por ser causador deste efeito) em função da concentração de PVC, de acordo com o sugerido por Krongauz et al. (2011).

4.1.2 Balanço de energia

Levando-se em consideração que o processo fotoquímico atinge apenas a superfície do volume de controle, considerar-se-á que um determinado comprimento de onda de luz entra em um filme fino de PVC. No sistema, há uma quantidade inicial de energia embutida nas ligações, ou seja, a molécula já possui um determinado montante de energia química e, quando exposta à determinado comprimento de onda luminosa, estará sujeita à energia na forma de luz. Assim, a energia total envolvida no processo pode ser escrita como:

$$\frac{dE_{CV}}{dt} = \frac{dE_q}{dt} + \frac{dE_{luz}}{dt} \quad (13)$$

Sabe-se que a energia luminosa não se acumula no volume de controle, uma vez que a mesma acumular-se-há no sistema em forma de energia química ou se dissipará. Assim:

$$\frac{dE_{luz}}{dt} = I_0 - \dot{E}_{qabs} - I_s = 0 \quad (14)$$

Onde I_0 é a energia luminosa incidente no volume de controle, I_s é a energia luminosa de saída do volume de controle e E_{qabs} é a energia química absorvida/acumulada no sistema. Com isto, pode-se obter a energia química absorvida no sistema em função da irradiação, que é dada pela Lei de Lambert-Beer:

$$I_s = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l \cdot [PVC]} \quad (15)$$

Sendo que α é o coeficiente de absorção do PVC e l é a espessura do filme de PVC. Autores têm demonstrado a importância da relação entre a irradiação que sai da amostra e a espessura da mesma, uma vez que a luz

afeta em diferentes intensidades as zonas com espessuras menores do que 100µm, entre 100 e 400 µm e acima de 400 µm (ANTON-PRINET, 1998).

O balanço de energia luminosa é igual a zero devido ao fato de não haver acúmulo no sistema, o balanço da energia química é dado por:

$$\frac{dE_q}{dt} = \dot{E}_{qabs} - Y \cdot k_1 \cdot [PVC] \quad (16)$$

Este balanço considera que a energia química absorvida no volume de controle será consumida durante o processo de degradação do PVC, o que depende do coeficiente de rendimento da mesma (Y).

A energia química absorvida, por sua vez, é a diferença entre a irradiação de entrada e a de saída, sendo calculada de acordo com Equação (17):

$$\dot{E}_{qabs} = I_0 - I_s = I_0 \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot l \cdot [PVC]}) \quad (17)$$

4.1.3 Método numérico

As Equações (6) a (9) e (16) definem um sistema de seis equações diferenciais que foram integradas numericamente pelo método Runge-Kutta de quarta ordem com passo adaptativo (KINCAID e CHENEY, 1991), juntamente com as Equações (12), (13) e (16), no qual o erro de truncamento local foi mantido abaixo de uma tolerância especificada de (10^{-6}). A iteração foi iniciada com as seguintes condições iniciais: ($[HCl]$, $[\sim CH_2CH_2 \sim]$, $[Cl \cdot]$, $[PVC \cdot]$, $[PVC]$ e E_q)₀ = (0 mol.L⁻¹, 0 mol.L⁻¹, 0 mol.L⁻¹, 0 mol.L⁻¹, 22,5 mol.L⁻¹ e 0 J)₀, até um tempo final de simulação pré-especificado de 2 000 horas, que corresponde ao tempo de testes de intemperismo normalmente utilizado para o PVC (REAL e GARDETTE, 2001a).

O objetivo foi monitorar a produção e o consumo de espécies químicas envolvidas, principalmente o HCl, no mecanismo utilizado neste estudo e a variação da energia química durante a degradação do PVC.

4.2 Preparo das blendas de PP e elastômero oleofínico

Na Tabela 4, encontram-se as características dos materiais utilizados no preparo das blendas, de acordo com informações obtidas dos fornecedores. Os materiais foram selecionados devido à sua elevada transparência quando em comparação com outros testados. Foram analisadas outras duas resinas comerciais que não resultaram nas mesmas características ópticas quando processadas. A resina RP347, segundo o fornecedor, apresenta boa processabilidade, excepcional transparência e brilho e ótimas propriedades mecânicas, sendo assim, o material selecionado para o desenvolvimento desta Dissertação.

Tabela 4. Características dos materiais utilizados na preparação das blendas

Insumo	Nome comercial	Origem	Densidade ¹ (g.cm ⁻³)	Índice de Fluidez ¹ (g.10 min ⁻¹)
Polipropileno	RP 347	Braskem	0,902	10
Elastômero oleofínico	Vistamaxx TM	QuantiQ	0,861	18
Aditivo Anti-UV	Chimassorb 944FDL	Ciba	0,470 – 0,570	-

¹Informações do fornecedor

O estabilizante anti-UV é um estabilizante de luz de amina estericamente impedida, também conhecida como HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*). Segundo o fornecedor, apresenta excelente compatibilidade, alta resistência e baixa volatilidade, e sua fórmula química está representada na Figura 17. É indicada sua utilização para estabilização UV de PP na faixa de 0,05 – 0,6% em massa.

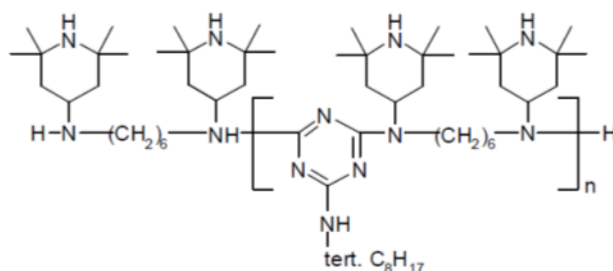


Figura 17. Composição química do CHIMASSORB®

As blendas foram preparadas por mistura mecânica em um homogeneizador Draiz MH100 em baixa rotação por 30 s e mais 30 s em alta rotação. A característica e a nomenclatura utilizadas no estudo encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Características e nomenclatura dos materiais em estudo

Nomenclatura	RP 347 (% m/m)	Elastômero (% m/m)	Anti-UV
RP100	100	-	-
RP90	90	10	-
RP90UV	89,55	9,95	0,5

As misturas obtidas foram prensadas em moldes de alumínio (Figura 18) protegidos por folha de acetato, com resfriamento natural até temperatura ambiente.



Figura 18. Chapas resultantes da prensagem após homogeneização

Com as blendas obtidas foram conformados corpos de prova (Figura 19), de acordo com a Norma ASTM D 638M (Figura 21).

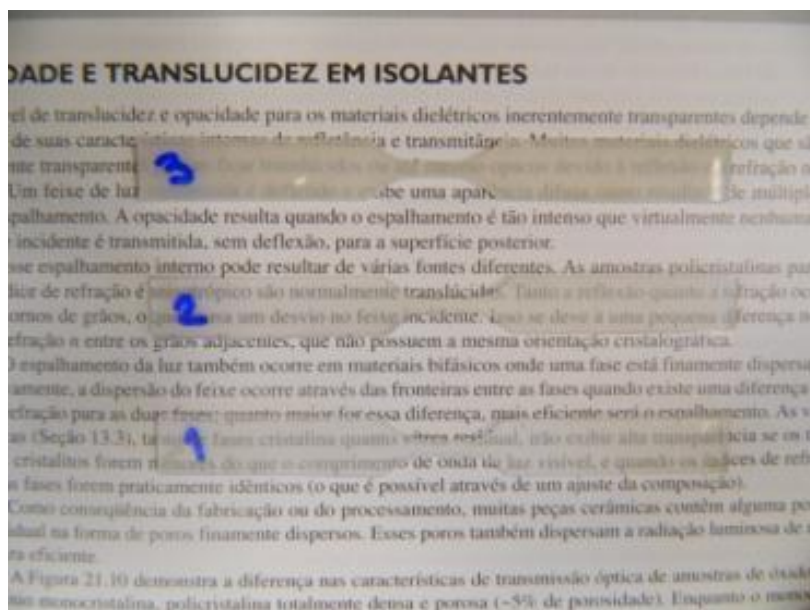


Figura 19. Corpos de prova para ensaio de tração
1. RP100; 2. RP90; 3. RP90UV

Os corpos de prova foram expostos ao envelhecimento natural dentro do sugerido na Norma ASTM D1435 – 05. O aparato foi posicionado com a face para o equador e o foi ajustado em aproximadamente 45°. O mesmo foi instalado no prédio do Laboratório de Máquinas Hidráulicas (LMH) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) (Figura 20).

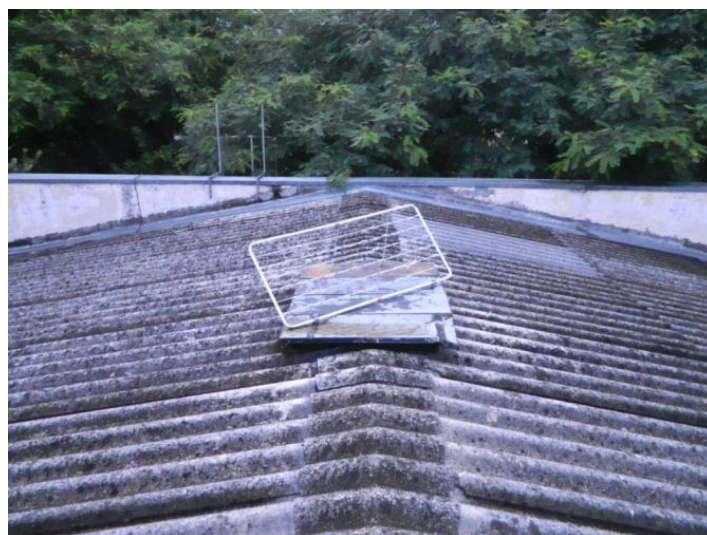


Figura 20. Aparato experimental para envelhecimento natural de polímeros

4.3 Relação dos ensaios realizados

Os ensaios realizados neste trabalho discutidos a seguir, foram selecionados levando em consideração a disponibilidade de materiais e

equipamentos para a realização dos mesmos, bem como sua viabilidade economia e seu potencial de utilização na caracterização dos materiais ao longo do processo de envelhecimento.

4.3.1 Ensaio Mecânico

O ensaio foi realizado conforme Norma ASTM D 638M (Figura 21), com cinco corpos-de-prova, submetidos à tração até o momento da ruptura, em equipamento Instron 4467, na velocidade de 10 mm/min, com célula de carga 1 kN (Munaro, 2007).

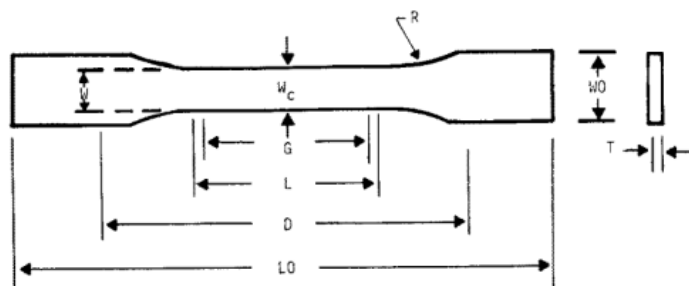


Figura 21. Modelo de corpo de prova sugerido pela ASTM D 638M

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica, ou termogravimetria, é uma técnica utilizada para se verificar a variação mássica (perda ou ganho de massa) em função da temperatura e/ou tempo em uma amostra exposta a uma temperatura controlada. Através desta análise, é possível conhecer as possíveis alterações sofridas pelo material em decorrência do aquecimento, permitindo estabelecer faixas de temperatura para utilização que não causem alterações significativas no material utilizado.

O ensaio foi realizado em equipamento STA 449 Netzsch. A amostra foi pesada em balança termogravimétrica NETZSCH modelo TG-209, e então aquecida de 20 °C a 500 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio, a uma taxa de 20 °C/min. A seguir, foi introduzida atmosfera de oxigênio, com a mesma taxa de aquecimento elevando a temperatura até 800 °C.

4.3.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Esta técnica fornece informações tais como módulo elástico (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e amortecimento mecânico ($\tan \delta$) do material sobre stress dinâmico. A partir destes resultados, pode-se estudar a miscibilidade das blendas, propriedades tais quais tenacidade e resistência ao envelhecimento e, ainda, determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) (CANEVAROLO, 2003).

O valor da tangente δ , é dado pela razão entre o módulo de perda (E'') e o módulo de armazenamento (E'):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (18)$$

O ensaio foi realizado em equipamento Netzsch DMA modelo 242 em modo de tração, na faixa de temperatura de -80 a 130 °C em atmosfera de nitrogênio, com a frequência da força dinâmica de 50 Hz e taxa de aquecimento de 3 °C/min. O ensaio foi realizado a partir de filmes obtidos por corte em micrótomo manual.

4.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta técnica tem como resultado uma curva de fluxo de calor vs temperatura vs tempo. Ela é usada principalmente para se observar os eventos de fusão e cristalização, além da temperatura de transição vítrea (T_g). Com isto obtém-se a entalpia do produto e a temperatura de fusão.

Esta análise foi realizada em equipamento Netzsch DSC modelo 204 F1, na região de 20 a 180 °C, com atmosfera inerte de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo esta temperatura por 3 min para eliminação de resíduos cristalinos, então foi resfriado a taxa de 10 °C/min até 20 °C para obtenção de cristais reprodutíveis, onde permaneceu por mais 3 min e foi novamente aquecido até 180 °C.

A cristalinidade das amostras foi calculada de acordo com a Equação (19):

$$W_{c,h} = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta H_{fus,c}} 100 \quad (19)$$

Onde ΔH_{fus} é a entalpia de fusão da amostra e $\Delta H_{fus,c}$ é a entalpia de fusão do polipropileno randômico totalmente cristalino. Foi considerado o valor de 207 J/g para o $\Delta H_{fus,c}$ para o polipropileno randômico totalmente cristalino (SAHIN; YAYLA, 2005). A área do pico das curvas, calculada pelo instrumento, é tida como a entalpia de fusão, ΔH_{fus} .

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada a fim de observar possíveis alterações morfológicas nas amostras no decorrer do tempo de exposição. Os corpos de prova foram metalizados por uma fina camada de ouro (6 a 10 μm), por equipamento BALTEC. As amostras foram analisadas então por microscópio de varredura PHILIPS XL30, com aumento de 500 e 1000 vezes, utilizando feixe de elétrons com potência de 20 kV.

4.4 Análise de incertezas

O objetivo da análise de incertezas é determinar a exatidão dos resultados através de medições, ou seja, determinar o quão o melhor valor possível se distancia do valor verdadeiro. A metodologia aqui utilizada para o teste de incertezas é o PTC 19.1 da ANSI/ASME (FIGLIOLA e BEASLEY, 2006).

Para cada amostra mencionada na Tabela 5 foram confeccionados cinco corpos-de-prova para o ensaio de tração. O limite de precisão (P) para cada propriedade – tensão de ruptura, tensão de escoamento e alongamento à ruptura – foi computado como duas vezes o desvio padrão das cinco medições, com um grau de confiança de 95% (KIM e SIMON, 1993). Os critérios de propagação de erros em medições experimentais utilizados seguem os padrões ASME (1993). Assim, as incertezas foram calculadas por:

$$U_a = (B_a^2 + P_a^2)^{1/2} \quad (20)$$

Onde a representa qualquer grandeza sendo medida e B_a o coeficiente bias.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo divide-se em duas seções. A primeira trata do resultado da simulação de predição do envelhecimento do PVC, material atualmente utilizado no NPDEAS. A motivação deste estudo é o fato de que poucos laboratórios realizam ensaios com PVC devido ao fato de o mesmo liberar substâncias agressivas durante o ensaio – HCl principalmente. Assim, o modelo matemático vem suprir a necessidade de estudo sobre envelhecimento deste material. O diferencial do modelo é a aplicação do mecanismo de cooperação, através da introdução da equação de Hill, considerando valores reais de exposição natural. A segunda seção trata do estudo experimental do envelhecimento do polipropileno copolímero randômico, conforme apresentado na Seção MATERIAIS E MÉTODOS, desta Dissertação. Este material foi estudado com alternativa mais barata e ambientalmente mais favorável do que os materiais mais comumente utilizados, sendo que foram estudados aqui parâmetros para verificação de sua estabilidade quando exposto a intempéries naturais. Ainda, para melhoria de suas propriedades ópticas e mecânicas, foram estudadas duas blendas, realizadas através de incorporação mecânica com: a) adição de um elastômero oleofínico comercial e; b) aditivção da blenda anterior com anti-UV.

5.1.1 Simulação do envelhecimento de PVC

Estudos prévios demonstraram o comportamento do PVC durante o processo de degradação através de determinações colorimétricas e estas determinações foram utilizadas para a verificação do presente modelo. Real e Gardette (2001) analisaram a degradação do PVC com quatro diferentes formulações. Para efeito deste estudo, foram utilizadas duas delas, sendo: a. PVC1, contendo estabilizador térmico com base em Ca/Zn e, b. PVC3, contendo estabilizante térmico com base em Sn sólido. Ambas contêm um aditivo anti-UV do tipo benzotriazol (Figura 22).

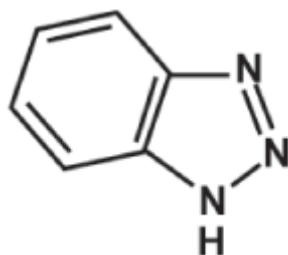


Figura 22. Estrutura do benzotriazol

Os parâmetros utilizados na simulação estão listados na Tabela 6. Os valores da energia de ativação, temperatura e os valores de irradiação foram retirados dos experimentos de Real e Gardette (2001 e 2001a).

Tabela 6. Parâmetros utilizados na simulação

Amostra	Parâmetro	Sigla	Valor
PVC1 e PVC3	Coeficiente de rendimento	Y (kJ.mol ⁻¹)	100
	Constante ideal dos gases	R (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	8.314
	Temperatura	T (K)	325
	Espessura do VC	ℓ (cm)	0,015
	Taxa de degradação 2	k ₂	50
	Coeficiente de absortividade	α (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	320
	Irradiação luminosa	I ₀ (W.m ⁻²)	550
PVC1	Energia de ativação	E _a (kJ.mol ⁻¹)	157,1
	Coeficiente de reação inversa	k _i	60
	Coeficiente de saturação	S	15.000
	Coeficiente de Hill	n	1,2
PVC3	Energia de ativação	E _a (kJ.mol ⁻¹)	102,6
	Constante de reação inversa	k _i	160
	Constante de saturação	S	80.000
	Coeficiente de Hill	n	3

Os resultados das simulações estão demonstrados nas Figuras 21-29.

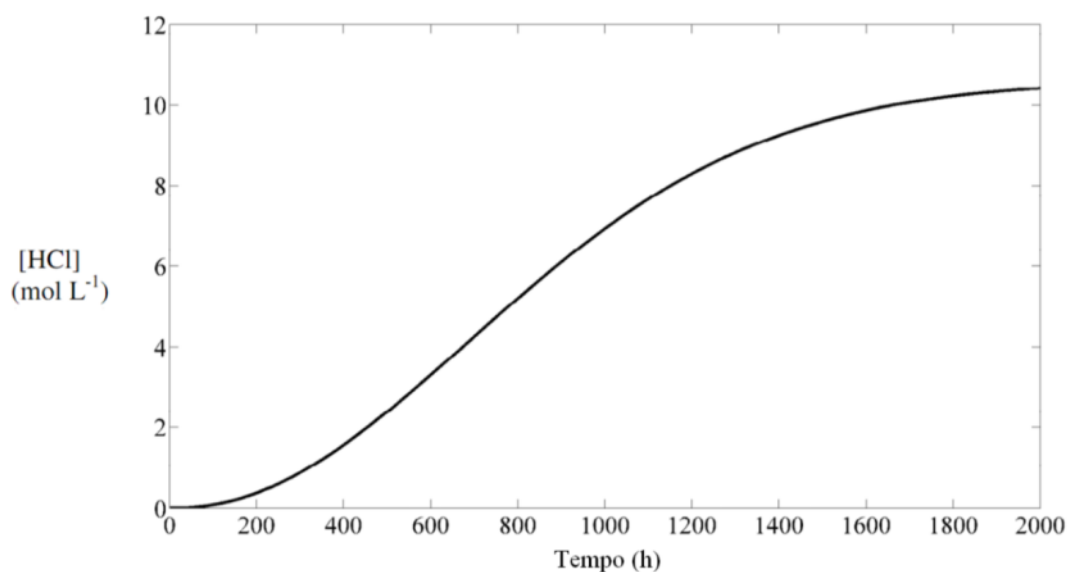


Figura 23. Variação da concentração de HCl na simulação computacional para o PVC1

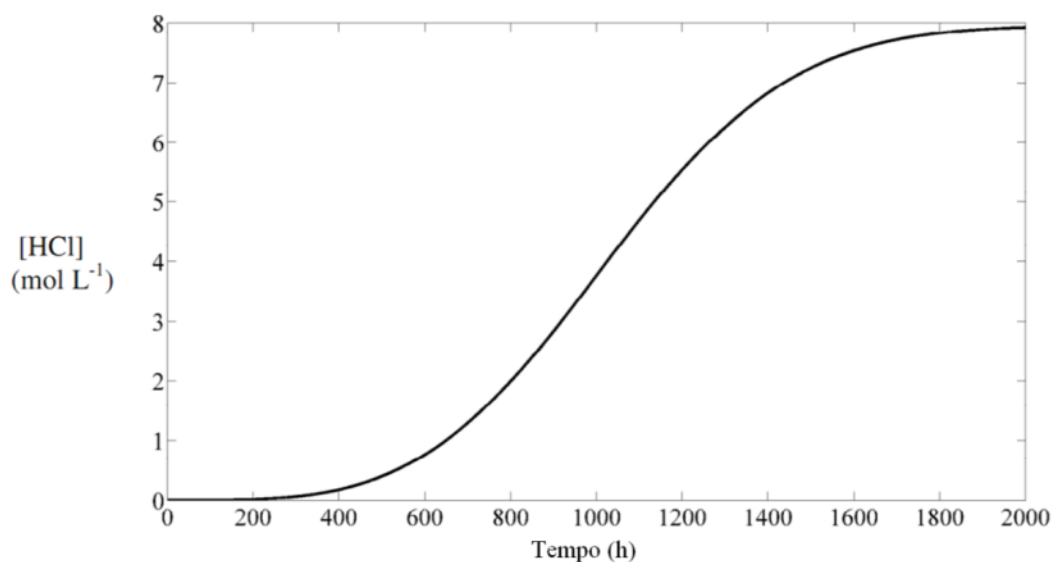


Figura 24. Variação da concentração de HCl na simulação computacional para o PVC3

Krongauz et al. (2011) monitorou a cinética de degradação do PVC a 350 nm durante 400 h, a fim de se observar a liberação de HCl a partir da formação de polienos conjugados em diferentes amostras. Os resultados demonstraram perfil semelhante à simulação numérica aqui realizada. Na simulação, a liberação de HCl inicia-se aproximadamente 60 h após o início da exposição à luz para o PVC1 (Figura 23) e em aproximadamente 145 h para o PVC3 (Figura 24). Ambos possuem uma aceleração posterior, devido ao efeito catalítico do HCl.

Já no trabalho de Krongauz et al. (2011), que estava sob temperaturas elevadas, também foi observado um período inicial de baixa absorção em 350 nm, ou seja, baixa concentração de HCl, nas primeiras 100 h e, após este período, aumento exponencial dos valores encontrados. Segundo os autores, este perfil confirma que o processo de degradação do PVC não deve ser tratado como um processo de ordem zero, uma vez que um incremento na concentração de HCl é percebida devido à reação autocatalítica. Isto confirma, mais uma vez, a teoria defendida neste modelo, de que a constante de reação varia de acordo com o desenvolvimento do processo.

Castillo et al. (1990) estudaram a concentração de HCl em amostras de PVC irradiadas à 37°C por lâmpadas fluorescentes com espectro contínuo entre 300 e 450 nm. Conforme pode ser observado nas Figuras 23 e 24, os resultados apresentam uma correlação satisfatória com o perfil de liberação de HCl medidos experimentalmente.

Autores têm demonstrado a degradação de polímeros em geral em função de suas alterações ópticas, através do índice de amarelamento. Este índice de amarelamento é consequência, como explicitado anteriormente, da liberação de HCl no meio. Este efeito depende da estabilidade da amostra, que por sua vez é relacionada à sua composição – presença ou ausência de estabilizantes -, e às condições de exposição do material, sendo que as condições que mais podem afetar o processo de dehidrocloração do PVC são grau de radiação e temperatura de exposição (JAKUBOWICZ, 2001; REAL e GARDETTE, 2001a, 2001b; LAVERNE et al., 2008).

Os resultados da variação na concentração de PVC encontram-se nas Figura 25 e 26, na forma de concentração molar.

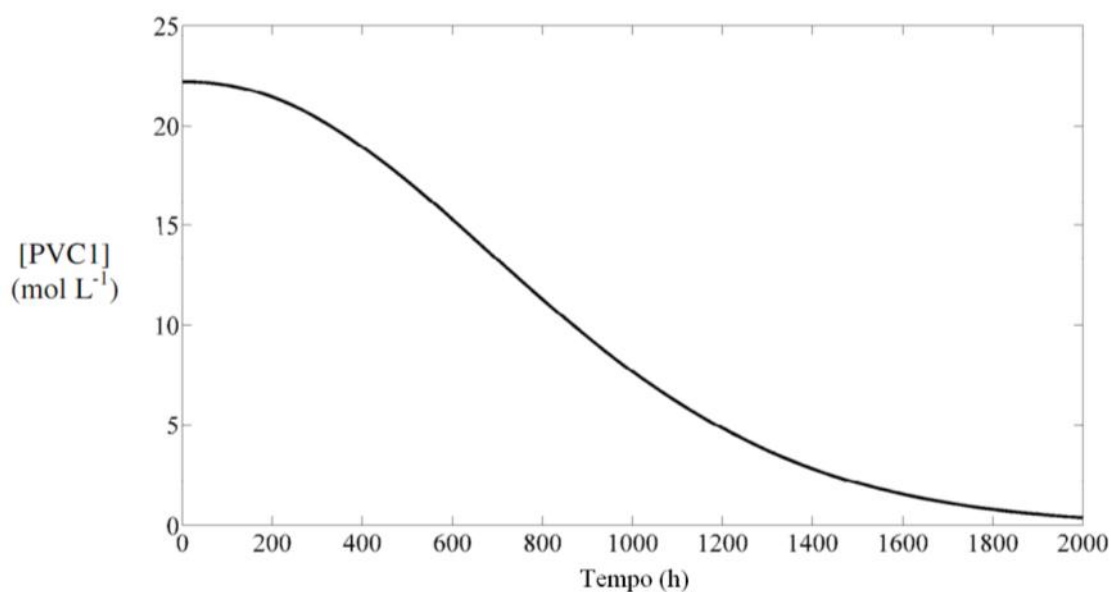


Figura 25. Concentração de PVC em sua forma fundamental durante o tempo de simulação, para a composição PVC1

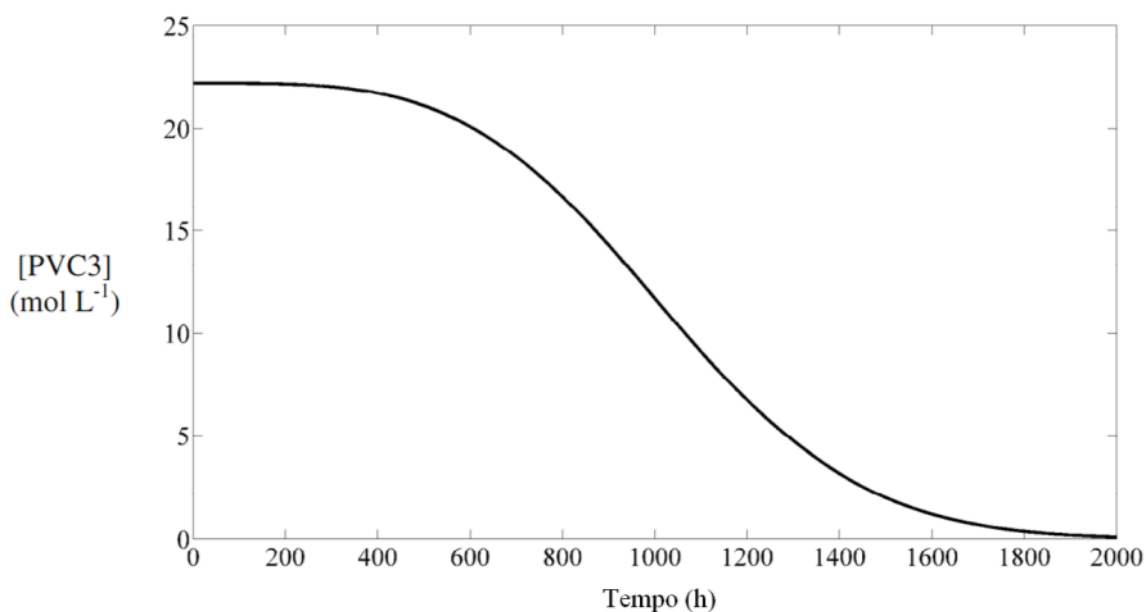


Figura 26. Concentração de PVC em sua forma fundamental durante o tempo de simulação, para a composição PVC3

Para acompanhamento da variação de massa de PVC na amostra é normalmente monitorada a média do peso molecular, calculada indiretamente a partir da viscosidade do mesmo. Isto, porque alterações no comportamento viscoso da amostra evidenciam os efeitos da degradação (RIVADULLA et al., 2006). Resultados encontrados na literatura demonstram que, durante a degradação, o polímero está sujeito tanto à quebra de ligações quanto à reticulação (fenômeno de *crosslinking*), sendo que ambos os fenômenos

provocam a alteração do peso molecular da amostra (BENAVIDES et al., 2001; SHI. et al., 2008).

No modelo desenvolvido foi utilizada a mudança na concentração molar de PVC na amostra, o que não apresentou resultados satisfatórios, uma vez que não há dados na literatura para comparação. Este fenômeno seria melhor interpretado se plotado o peso molecular, a fim de se obter fundamentação teórica para comprovação.

Krongauz et al. (2011) demonstraram através de análises termogravimétricas a perda de massa durante o período de irradiação, a temperaturas elevadas, demonstrando uma perda acelerada a partir de aproximadamente 20 min, chegando a até 75% de perda de massa em menos de 100 min para temperaturas de 493 K. Apesar dos diferentes parâmetros utilizados, estas curvas demonstram o mesmo perfil de consumo inicial previsto pela simulação para variação em termos de massa, que podem ser diretamente relacionadas com alterações de concentração.

Neste sentido, Shi et al. (2008) investigaram a fotodegradação de amostras de PVC com diferentes graus de polimerização, obtendo resultados de viscosidade/peso molecular em função do tempo. Os resultados demonstraram uma aceleração na diminuição do peso molecular de amostras de PVC (grau de polimerização 1.300) após aproximadamente 125 h de exposição, queda acelerada do peso entre 125 e 200 h e posterior estabilização do peso molecular.

Os resultados apresentados pelas simulações demonstram a gama de aplicações da utilização de modelos matemáticos para a predição de envelhecimento do PVC, com destaque para avaliação de custos envolvidos na produção. Entretanto, um modelo matemático acaba sendo considerado apenas um exercício teórico sem a devida validação experimental, na maioria dos casos. A validação experimental garante a credibilidade dos resultados simulados, fazendo-se assim, necessária para um melhor embasamento e para otimização dos dados aqui apresentados. Por isso, foram utilizados dados experimentais publicados por Real e Gardette (2001), bem como seus parâmetros experimentais, para análise mais criteriosa da aplicação do modelo sugerido nesta dissertação.

Os valores plotados nas Figuras 27 e 28, ΔY^0 vs Tempo, foram calculados conforme apresentado na Equação (15). Observa-se, para os dados experimentais, um comportamento inicial não previsto no modelo matemático. Segundo Real et al. (2005), os valores negativos de ΔY^0 são relativos ao processo de branqueamento, ocasionado pelo processo de foto-oxidação das duplas ligações formadas durante o processamento do polímero.

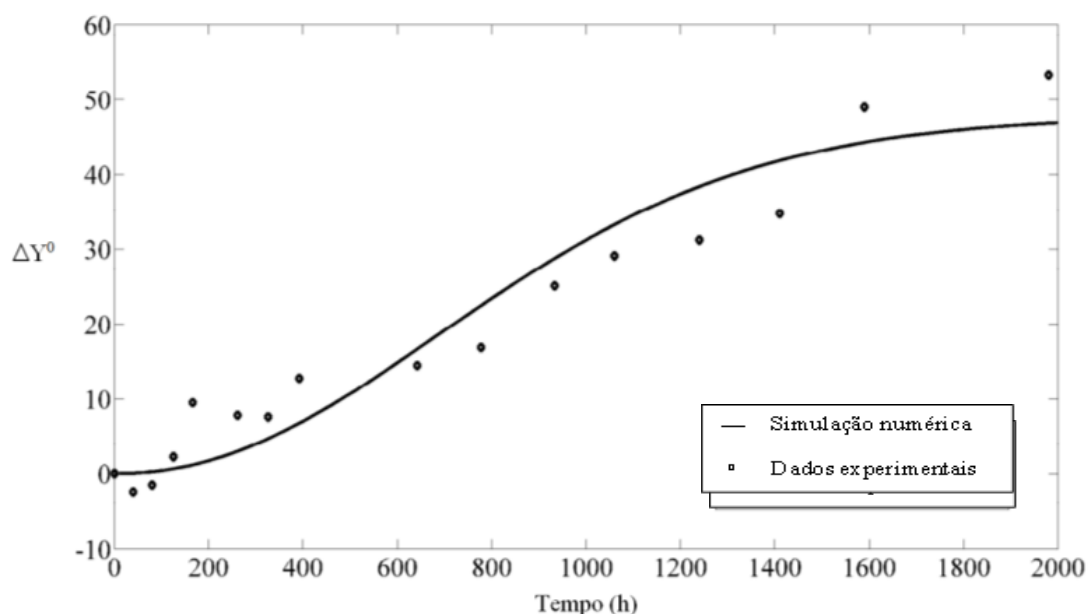


Figura 27. Mudança de cor causada no material simulado e comparado com dados experimentais de Real e Gardette (2001) para o PVC1

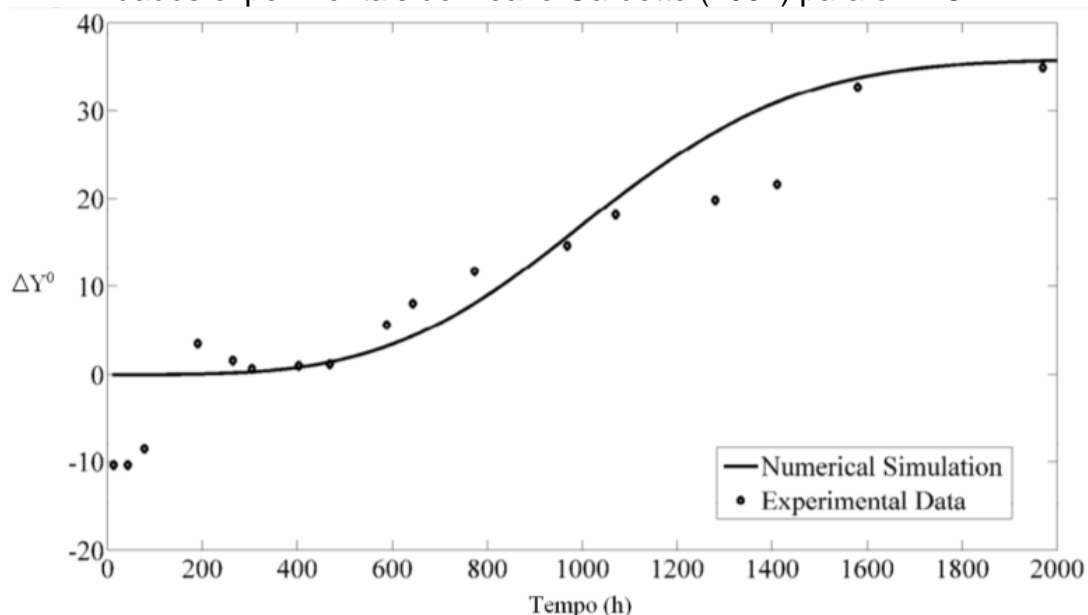


Figura 28. Mudança de cor causada no material simulado e comparado com dados experimentais de Real e Gardette (2001) para o PVC3

Como exposto anteriormente, este modelo não prevê a reação com oxigênio mas reação em atmosfera inerte. De acordo com Veronelli et al. (1999), as sequências de polímeros formadas durante a degradação do PVC não são preferencialmente atacadas pelo oxigênio, mas sim por qualquer molécula que possua a mesma função receptora, no caso do mecanismo proposto, o cloro radicalar.

Como discutido anteriormente, este radical formado inicialmente, como apresentado na Eq. (5), é extremamente instável. Por consequência, uma série de reações de transferência de elétrons é favorecida e esta reação fotoquímica desencadeia em processo de mudança de cor na amostra (REAL e GARDETTE, 2001a; LAVERNE et al., 2008; KRONGAUZ et al., 2011). Hollande e Laurent (1997) estudaram a formação de duplas ligações durante a degradação do PVC e concluíram que a diferença de cor obtida é diretamente proporcional ao número de polímeros formados no processo.

Jakubowicz (2001) reportou a diferença de cor sob intemperismo artificial a 35, 45, 55 e 60 °C. Segundo o autor, a radiação solar é composta de 37,8% de comprimentos de onda de luz não-visível (>800 nm), o que contribui para o aquecimento do material mas não para a iniciação fotoquímica. A porção que contribui para esta reação é a fração visível, entre 400 e 800 nm, que representa 55,4% de todo o espectro solar. O material utilizado pelo autor apresentava diferentes composições em termos de PVC e estabilizantes, tais como TiO₂, Ba/Cd, Pb, e Ca/Zn.

Os resultados obtidos para um ensaio de 2000 h demonstraram um perfil de autoaceleração, como em todos os trabalhos apresentados anteriormente, no entanto, um período maior de resistência, devido provavelmente às diferenças nas composições e quantidades dos estabilizantes utilizados.

5.2 Estudo do envelhecimento natural de blendas de polipropileno copolímero randômico

Os resultados das amostras contendo apenas polipropileno copolímero randômico de propeno e eteno (RPR100), das blendas com o elastômero oleofínico (RP90) e das blendas aditivadas com anti-UV (RP90UV) encontram-se a seguir.

5.2.1 Morfologia

A morfologia das blendas obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após o período de exposição à intempérie natural é mostrada na Figura 29.

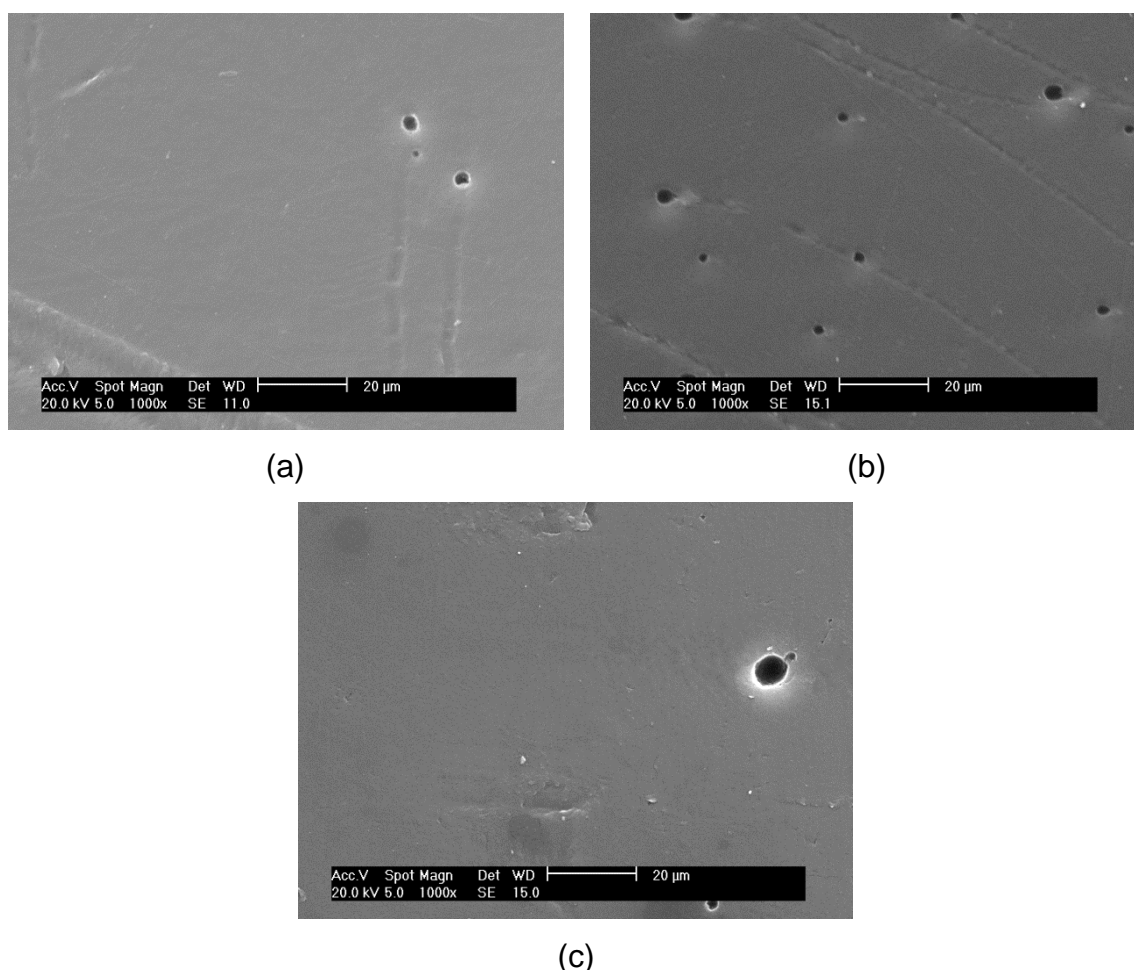


Figura 29. MEV das blendas sem exposição natural à intempéries: a)RP 100; b) RP 90 e c) RP UV

Observam-se furos e ranhuras nas amostras. Estes resultantes, provavelmente, do processamento das blendas e da formação de gases. No

entanto, a característica geral é suave e sem diferença de fases ou, ainda, escamações.

A Figura 30 mostra o MEV das amostras após ficarem expostas ao intemperismo natural por 15 semanas, aproximadamente 2560 h. Já podem ser notadas algumas diferenças como “escamação” do material, mais acentuada para a amostra RP 100, podendo ser a umidade a causadora deste efeito. Os diferentes ciclos de umidade a que fica exposto o material gera a absorção e a dessorção superficial de água, podendo resultar em saliências na superfície. Já para as amostras RP90 e RP90UV, não houve mudanças significativas na morfologia com este tempo de exposição.

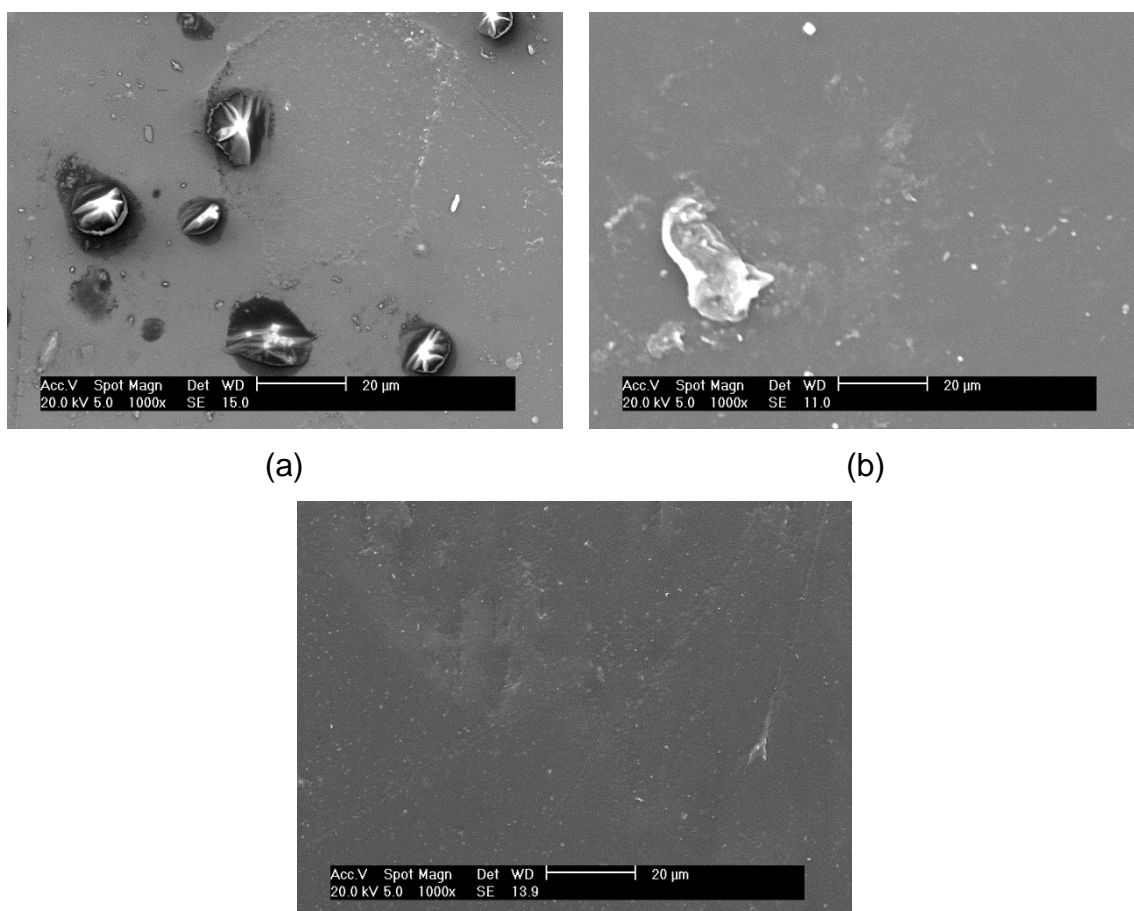


Figura 30. MEV das blendas com exposição natural à intempéries durante 15 semanas: a) RP 100; b) RP 90 e c) RP UV

Diferentemente das imagens anteriores, as microscopias apresentadas na Figura 31 (após 19 semanas de envelhecimento) demonstram uma mudança drástica de uma estrutura morfológica superficial lisa com alguma escamação para uma superfície fissurada para a amostra RP100, ou seja, não aditivada. O polipropileno exposto aos raios UV por um tempo prolongado

passa de um material dúctil para um material frágil, resultado do processo de foto-oxidação apresentado. A formação deste craquelamento na superfície afeta principalmente as características mecânicas, resultando em redução de valores como de alongamento e tração à ruptura, conforme será comprovado posteriormente (YAKIMETS et al. 2004; BUTYLINA et al., 2012).

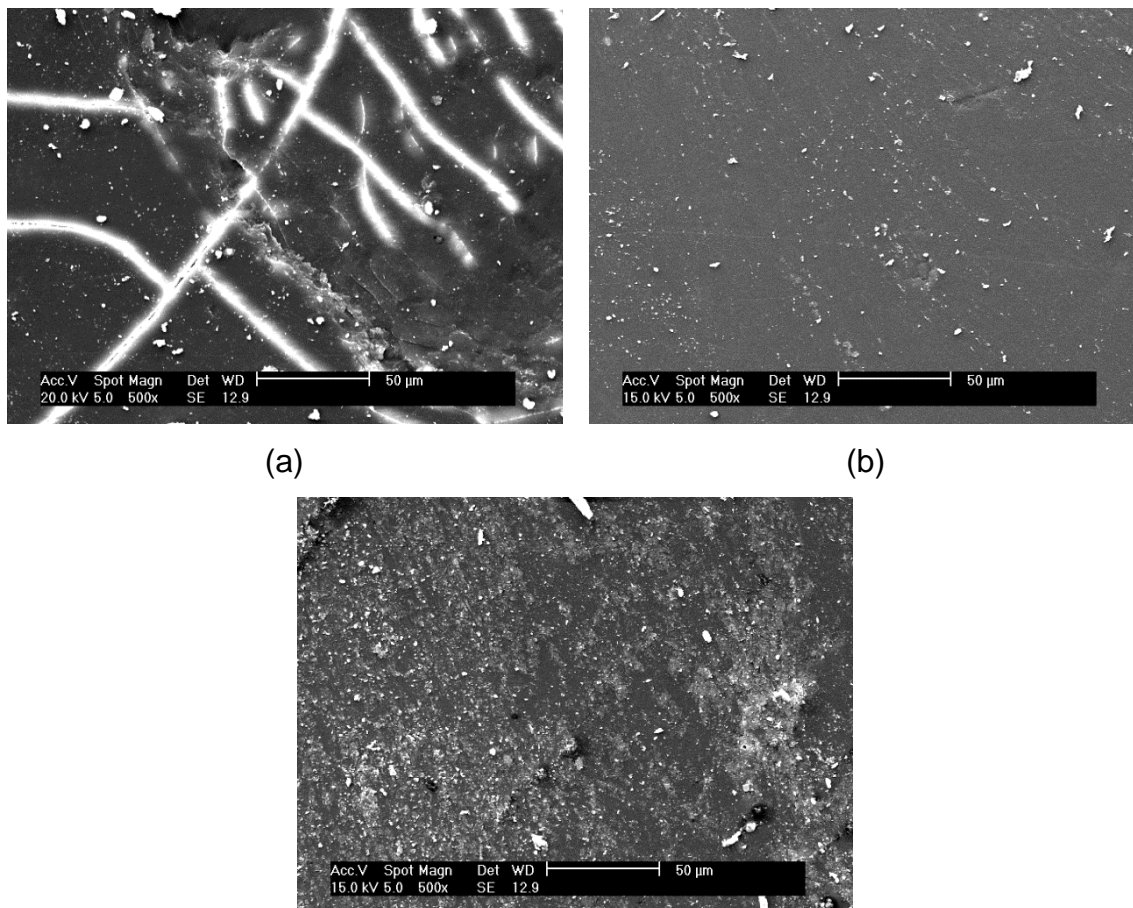


Figura 31. MEV das blendas com exposição natural à intempéries durante 19 semanas: a) RP 100; b) RP 90 e c) RP UV

Yakimets et al. (2004) expuseram amostras de PP à uma intensidade luminosa contínua de 600 W/m^2 . Foi observada a formação espontânea de fissuras logo na primeira semana de exposição, obtendo uma configuração parecida com a obtida neste trabalho após três semanas, ou seja, fissuras longitudinais ligadas com as transversais já existentes. De acordo com os autores, este processo pode gerar cisões da cadeia nas regiões amorfas do polímero, fazendo com que essas quebras se reorganizem e produzam pequenos cristais independentes, tendo como consequência a diminuição das propriedades mecânicas do material. Ainda, essas fissuras são heterogêneas

macroscopicamente e, provavelmente, são resultado da propagação de fissuras iniciais (RABELLO; WHITE, 1997). Já as amostras RP90 e RP90UV aparentam uma superfície granulada, que pode ser decorrente de impurezas depositadas na superfície – mesmo com a limpeza com álcool isopropílico – ou de segregação de fases.

5.2.2 Propriedades Mecânicas

Como se pode observar pelos gráficos de tensão de ruptura em função do tempo (Figura 32), a adição do elastômero na matriz do polipropileno não alterou os valores iniciais de forma significativa, ocasionando apenas um leve decremento dos mesmos. No entanto, no decorrer do processo de envelhecimento, essa adição auxiliou na preservação das características mecânicas do material, como pode ser também confirmado pelos resultados de tensão de escoamento apresentados na Figura 33.

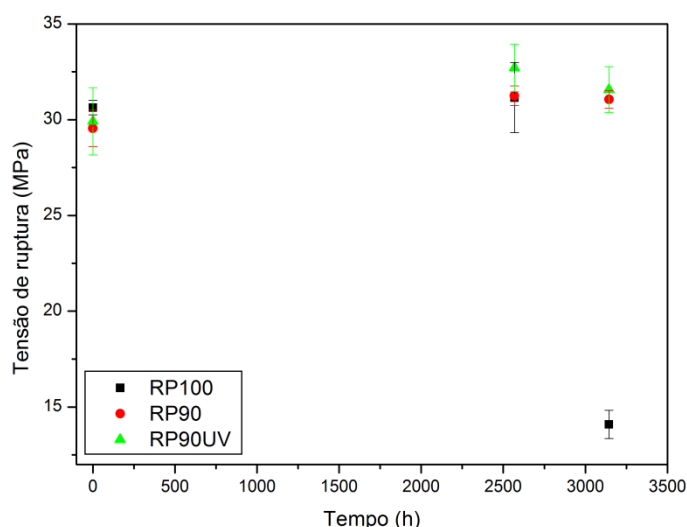


Figura 32. Valores de tensão de ruptura para os materiais

A amostra RP100 apresentou um decremento acentuado da tensão de escoamento, passando de $30,63 \pm 0,39$ MPa inicialmente para $12,77 \pm 1,75$ MPa após 19 semanas, aproximadamente 3144 h, de envelhecimento natural, o que representa uma perda de quase 60% do valor inicial. Diferentemente desta, as blendas contendo 10% (m/m) do elastômero basicamente mantiveram seus valores iniciais estáveis após o mesmo período de envelhecimento.

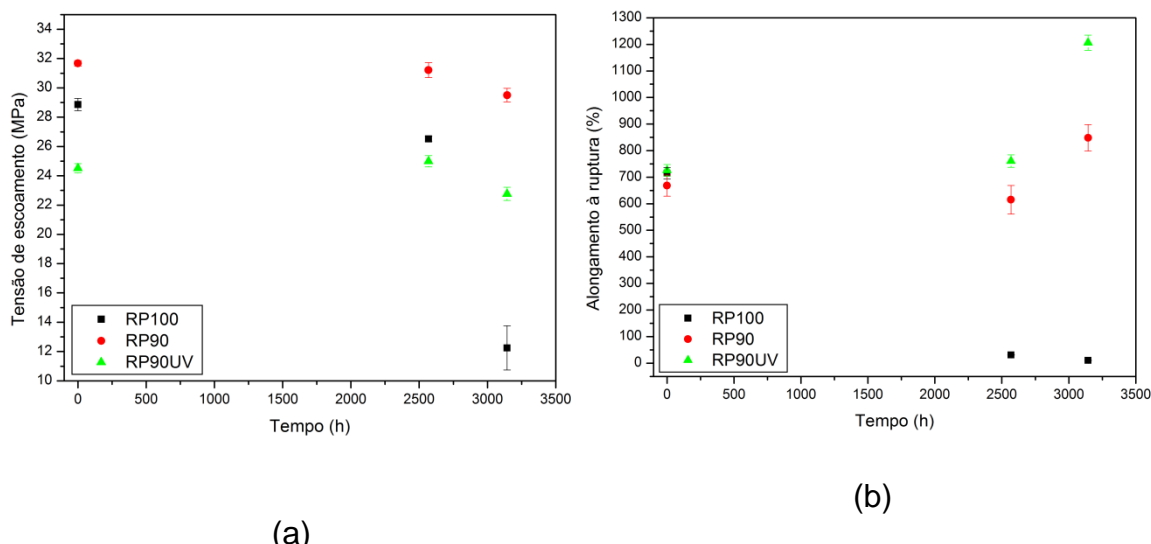


Figura 33. Resultados dos ensaios mecânicos para as amostras:
a) Tensão de escoamento e; b) Alongamento à ruptura

O alongamento é um parâmetro que representa o aumento percentual do comprimento da amostra sob tração no momento da ruptura. Como pode ser notado pela Figura 33(b), quando da adição do elastômero, esta propriedade não sofre alteração quando da adição do elastômero, tanto quando da adição do aditivo anti-UV..

O fato que chama a atenção no alongamento à ruptura é de que os valores para as amostras RP90 e RP90UV aumentam com o decorrer do tempo. Para o RP90 ele passa de um valor inicial de $28,75 \pm 0,005\%$ para $43,93 \pm 0,005\%$ após 19 semanas de envelhecimento, o que significa um incremento de mais de 75% nesta propriedade. No caso da amostra RP90UV, o valor inicial do parâmetro foi de $29,57 \pm 0,005\%$ e após as de exposição o valor obtido foi de $32,85 \pm 0,005\%$, ou seja, um incremento de mais de 55% do valor. Observando o decréscimo da tensão de ruptura juntamente com o comportamento do alongamento para as amostras, através da incorporação do elastômero na matriz de polipropileno copolímero pode-se atribuir este aumento dos valores à recombinação de radicais livres no decorrer do processo de reticulação. De acordo com Shangguan et al. (2010), apenas uma boa dispersão do elastômero na matriz do PP proporciona aumento efetivo das propriedades mecânicas do material, principalmente de resistência à ruptura, o que pode explicar o aumento no alongamento à ruptura observado na Figura 33(b).

5.2.3 Análise Termogravimétrica

A Figura 34 mostra o perfil da curva gravimétrica após 19 semanas de exposição, ou aproximadamente 3144 horas. Estas curvas representam a porcentagem de perda de massa em função da temperatura e nota-se que nenhuma amostra apresentou diferenças significativas de resistência à degradação térmica, sendo que todas apresentam uma única etapa de degradação. Ainda, destaca-se a amostra RP90UV, que apresentou o melhor perfil de resistência à degradação térmica após o período de exposição, sinalizando mais uma vez a eficiência da adição do composto estabilizante.

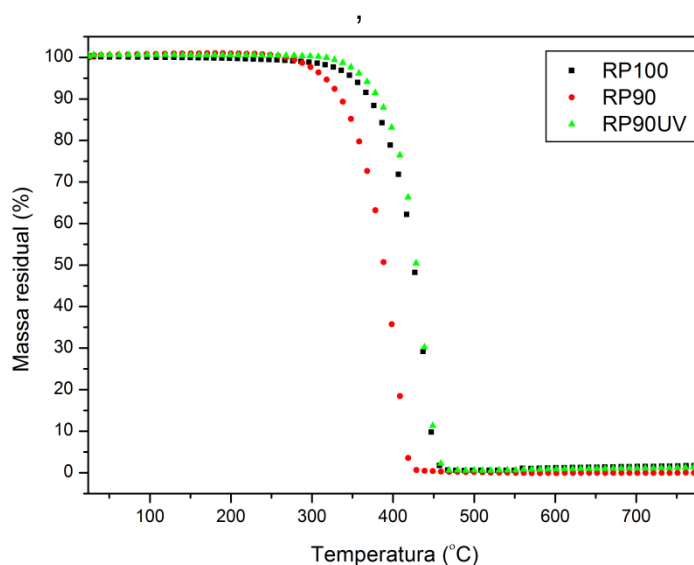


Figura 34. Curva obtida por TGA das amostras após 19 semanas de exposição

No entanto, devido à pouca alteração percebida, as curvas apresentadas não possibilitam a análise mais profunda do impacto da adição do elastômero e do estabilizante na matriz do PP copolímero. Assim, a Figura 35 apresentada logo abaixo, demonstra os valores de temperatura nos quais as diferentes composições iniciaram a perda de massa após a evolução dos períodos de exposição. A temperatura inicial de degradação decai para a amostra RP90 em relação à RP100 devido à incorporação de um componente de menor estabilidade térmica (CHEN, 2007).

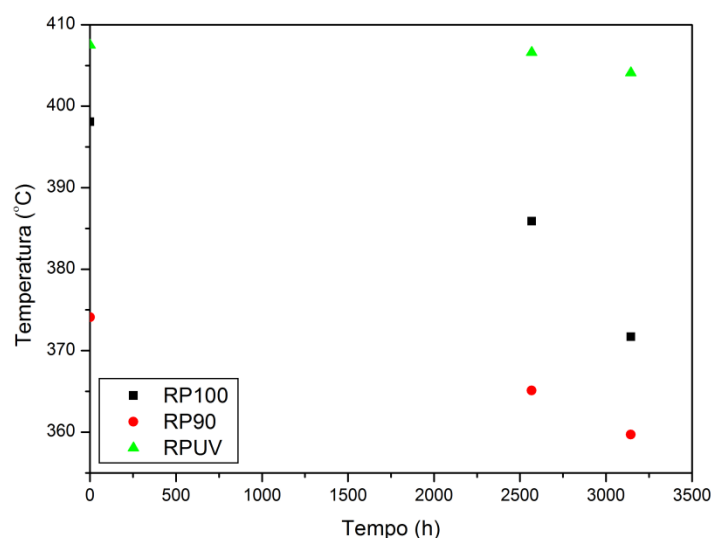


Figura 35. Onset de degradação das diferentes composições, obtida por TGA

Diferentemente do ocorrido na amostra RP90, a amostra RP90UV apresentou um incremento na estabilidade térmica quando comparada à amostra RP100, indicando o efeito positivo da adição do estabilizante nesta propriedade.

5.2.4 DSC

Como se pode observar na Figura 36, houve uma redução da cristalinidade do material após a adição do elastômero. A adição de etileno na cadeia do PP altera a direção de propagação das cadeias durante a cristalização, produzindo defeitos cristalinos. Devido ao pequeno volume ocupado por este comonômero, as unidades de etileno incorporam-se no interior das lamelas do polipropileno. Como efeito, tem-se uma redução da espessura das lamelas e diminuição da taxa de crescimento dos cristais, diminuindo a cristalinidade do material antes de exposto ao envelhecimento, conforme apresentado na Figura 36.

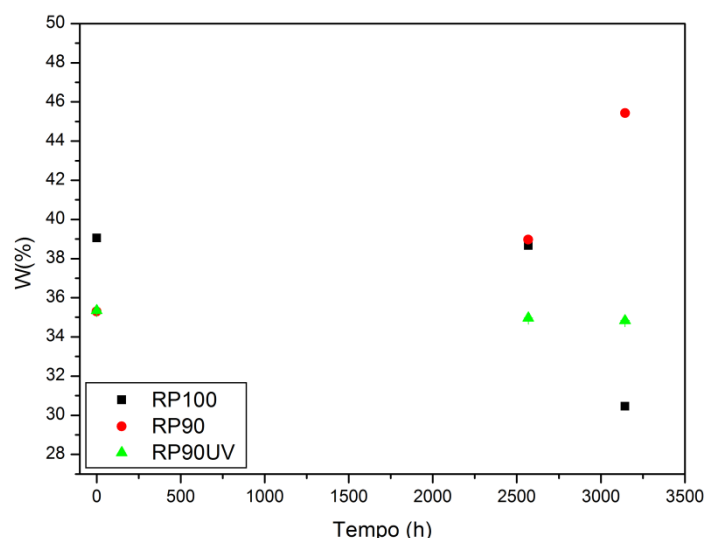


Figura 36. Cristalinidade das amostras obtidas através de DSC

Opticamente, esta introdução de etileno significa aumento de transparência e brilho, devido à redução do grau de cristalinidade através da redução do tamanho e quantidade de cristais (OJEDA, 1996).

Comparando-se as amostras RP90 e RP90UV, observa-se que a introdução do estabilizante não altera a formação de cristais. Assim, conclui-se que a adição do elastômero é o principal componente de impacto para perda de cristalinidade.

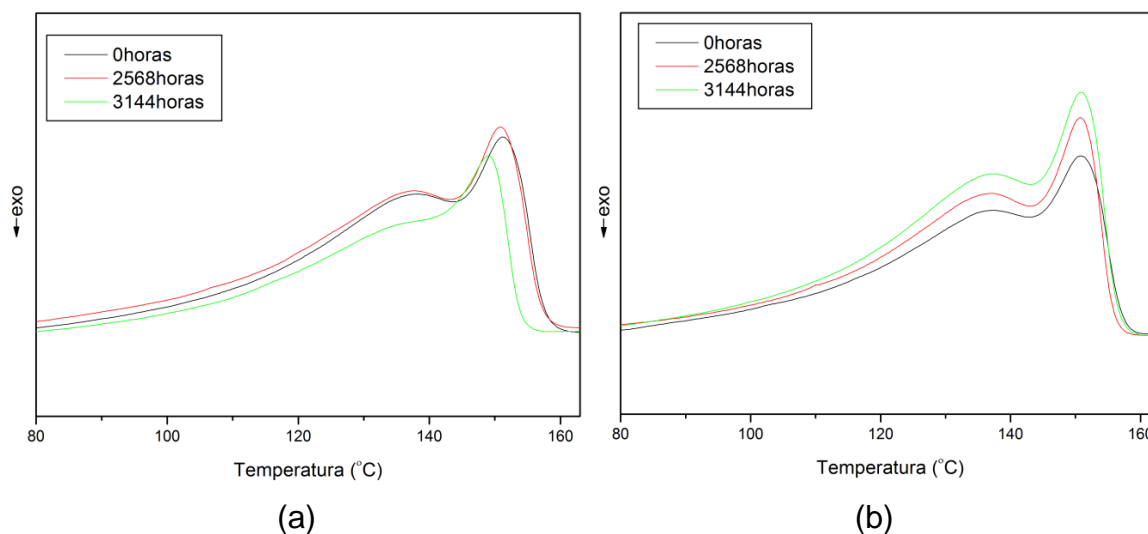
No entanto, a adição do estabilizante permite, assim como apresentado nos resultados anteriores, a manutenção da propriedade óptica. O abrupto aumento de cristalinidade obtido pela amostra RP90 durante o período de exposição pode ser explicado pelo fenômeno conhecido como *quemi-cristalização*. Durante o período de exposição ocorre cisão das cadeias moleculares nas regiões amorfas, levando a produção de moléculas com tamanho mais favorável ao processo de cristalização (RABELLO e WHITE, 1997a). Esta cisão na cadeia é retardada pela adição do estabilizante, mantendo a cristalinidade em valores mais baixos.

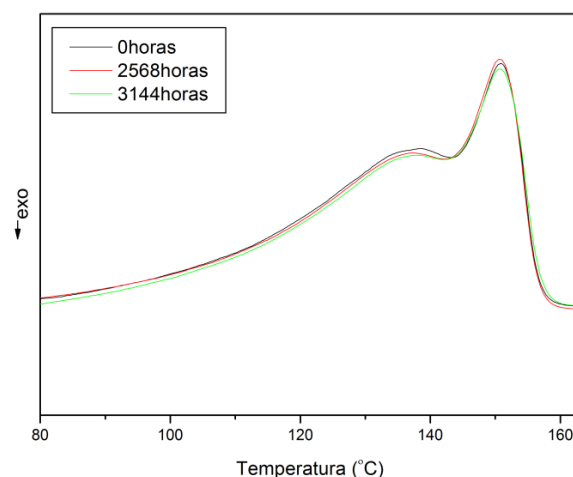
De acordo com Rabello e White (1997b), o incremento na cristalinidade reduz a mobilidade dos radicais, resultando em uma paralização no processo de terminação do envelhecimento. Esta teoria vem a corroborar com o decremento abrupto das propriedades mecânicas da amostra RP100, que obteve um decremento significativo de sua cristalinidade durante o período de exposição.

Como esperado, o grau de cristalinidade da amostra RP100 diminui de acordo com o tempo de exposição, devido ao teor de degradação.

Outro parâmetro que pode vir a exibir alteração com o envelhecimento do polipropileno é a temperatura de fusão T_{fus} (Figura 37). Quando comparadas com a amostra RP100, as amostras RP90 e RP90UV apresentaram um decréscimo insignificativo na temperatura de fusão, passando de 151,4 °C (RP100) para 150,8 °C (RP90 e RP90UV), o que pode ser resultado da inclusão das partículas do elastômero na fase do polipropileno, que gera uma nucleação atrasada. Estudos demonstram, no entanto, que esta miscibilidade obtida é devida à baixa concentração de elastômero utilizada, sendo que quando da adição de uma fase elastomérica acima de 20% (m/m), há uma dispersão insuficiente desta fase na matriz do polipropileno, diminuindo a velocidade de formação dos esferulitos devido ao espaço de formação dos cristais (YOKOYAMA e RICCO, 1996). Após aproximadamente 19 semanas de exposição, a amostra RP100 apresentou uma diminuição em sua temperatura de fusão, para 149°C. Este dado sugere um decréscimo na densidade de ligações cruzadas no decorrer do processo de envelhecimento.

Os termogramas obtidos por DSC demonstram a presença de um pico bimodal, mesmo após o período de exposição. Isto indica a presença de um sistema semicristalino de apenas uma fase, corroborando a boa miscibilidade da blenda. Ainda, constata-se que os termogramas apresentados são largos, o que sugere uma distribuição larga das unidades etilênicas presentes nas cadeias do copolímero.





(c)

Figura 37. Curvas de fusão das amostras ao longo do período de exposição
a) RP100; b) RP90 e; c) RP90UV

As curvas bimodais apresentadas podem ser justificadas não somente pela presença do etileno nas amostras, seja em menor quantidade no copolímero randômico ou em maior quantidade quando da adição do elastômero; mas também pela cristalização lamelar epitaxial característica do polipropileno, devido sua morfologia lamelar, que gera uma ramificação secundária conhecida como “*cross-hatched*”. Segundo estudos, a endoterma mais baixa é resultante da fusão cooperativa da lamela tangencial, enquanto a endoterma mais alta é consequência da fusão da lamela radial primária (ALAMO et al., 1999a; ALAMO et al., 1999b). Outros autores afirmam que este perfil bimodal deve-se ao processo de fusão-recristalização do polipropileno, onde o pico endotérmico de maior temperatura é devido à fusão dos cristais que recrystalizaram durante o aquecimento, além de efeitos de segregação e orientação (FERREIRA, 2004; TEDESCO, 2007).

5.2.5 DMA

Os resultados referentes ao ensaio dinâmico-mecânico encontram-se na Figura 38. Não foi realizado este ensaio para a amostra RP100 após 19 semanas de envelhecimento. Pois a mesma apresentava uma fragilidade mecânica que impedia a realização do processo de microtomagem. Ainda, optou-se pela utilização do parâmetro E'' pela maior disponibilidade de estudo comparativos, mesmo com a possibilidade de utilizar-se o $\tan \delta$ ou o E' .

Observando-se os resultados das curvas de E'' em função da temperatura, diferentemente da amostra RP100, as amostras aditivadas, antes da exposição a intempéries naturais, apresentam somente um pico, que se deve à transição vítrea (T_g) do material.

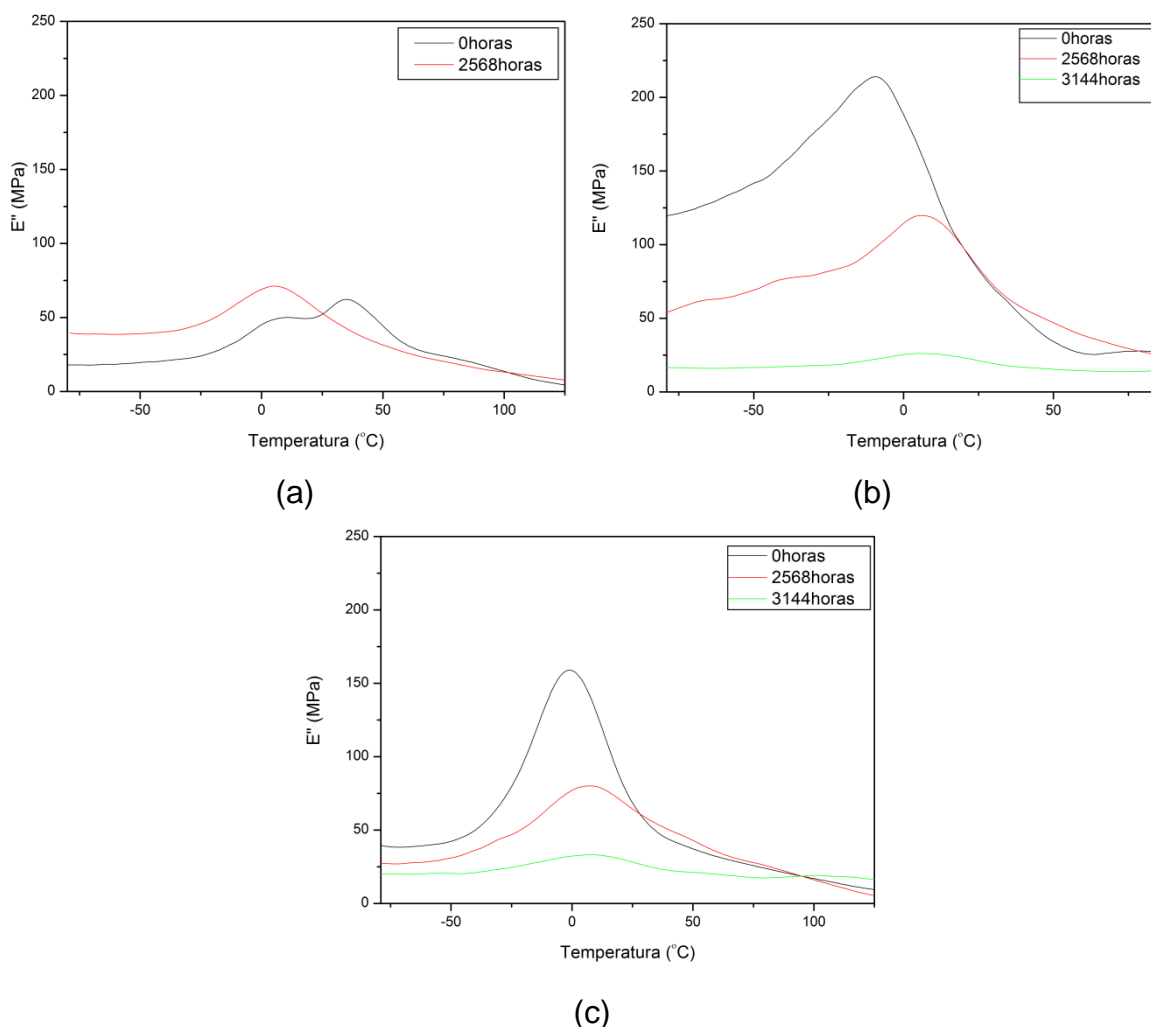


Figura 38. Representação gráfica do comportamento térmico dinâmico-mecânico: a) RP100; b) RP90 e; c) RP90UV

Analisando-se a mesma, observa-se um arrefecimento dos valores (Tabela 7) quando se adiciona o elastômero, indicando um aumento da mobilidade das cadeias, causada pela incorporação da fase amorfa na matriz do copolímero.

Tabela 7. Temperaturas (°C) de transição vítrea das blendas em diferentes períodos de exposição

	RP100	RP90	RP90UV
0 horas	35	-9,4	-1
2568 horas	5,5	6	7,5
3144 horas	-	6,41	7,8

Ainda, ao analisar-se apenas a amostra RP100, após 15 semanas de exposição, a temperatura de transição vítrea apresenta uma diminuição de 35,5°C para 5,5°C, o que corrobora com os resultados de redução de cristalinidade apresentados na Figura 36, no decorrer do tempo de exposição. Valores mais baixos de cristalinidade indicam menor quantidade de cristais, resultando melhoria das propriedades ópticas, no entanto, tem como consequência também uma diminuição da estabilidade térmica do material, o que resulta em transições em temperaturas mais baixas.

Quanto à amostra RP90, a temperatura de transição vítrea aumenta com o tempo de exposição, o que também corrobora com os resultados de cristalinidade obtidos. Contrariamente à amostra de polipropileno copolímero, a blenda com o elastômero tem um aumento da cristalinidade, o que tem como consequência um deslocamento da transição para temperaturas mais elevadas. Já no caso da blenda com aditivação (RP90UV), há um leve aumento da temperatura de transição vítrea decorrente da maior estabilidade do material.

5.2.6 Discussão

No processo de degradação polimérica podem ocorrer reações competitivas (Tabela 8), favorecendo ou não a degradação do material através da cisão das cadeias poliméricas ou a formação de regiões de intercruzamento. No caso do PP, assume-se que a fotodegradação ocorra pelo mecanismo de formação de radicais livres, como na termooxidação, diferenciando-se apenas pelo número de ciclos de radicais livres formados em cada tipo (AGNELLI e CHINELATTO, 1992).

Assim, a estabilização de polímeros é baseada essencialmente na possibilidade de induzir que durante o processo de degradação, a estrutura química que possui ligações químicas fracas, possa se rearranjar através do processo de entrecruzamento (*crosslinking*), conforme representado na Figura 39.

Tabela 8. Etapas envolvidas na termooxidação do PP

Iniciação	$R\cdot + PH^1 \rightarrow RH + P\cdot$
	$P\cdot + O_2 \rightarrow P-O-O\cdot$
Propagação	$P-O-O + PH \rightarrow P-O-O-H + P\cdot$
	$P-O-O\cdot + PH \rightarrow P\cdot + \text{produtos estáveis}$
Decomposição de hidroperóxidos	$P-O-O-H \rightarrow PO\cdot + HO\cdot$
	$PO\cdot + PH \rightarrow POH + P\cdot$
	$HO\cdot + PH \rightarrow H_2O + P\cdot$
Terminação	$P\cdot + P\cdot \rightarrow P-P$
	$P-O-O\cdot + P\cdot \rightarrow P-O-O-P$
	$P-O-O\cdot + P-O-O\cdot \rightarrow \begin{cases} P-O-O-P + O_2 \\ P=O + POH + H_2O \end{cases}$

Adaptado de: Agnelli; Chinelatto (1992)

Em geral, um incremento da tensão de escoamento, dureza, densidade, entre outras propriedades, pode ser interpretado como a predominância do processo de entrecruzamento sobre os processos de quebra de cadeia. Por outro lado, propriedades tais quais alongamento à ruptura, apresentam um decréscimo quando o incremento do grau de entrecruzamento (RABEK, 1995).

A amostra RP100 apresentou já após o primeiro período de exposição um comportamento típico de quebra de cadeias, com a diminuição nos valores

¹ PH = representação da cadeia polimérica

de todas as propriedades. Enquanto as amostras RP90 e RP90UV demonstraram um comportamento inicial de *crosslinking*, seguido pelo quebra desses novos rearranjos cristalinos, representada através do aumento do alongamento à ruptura.

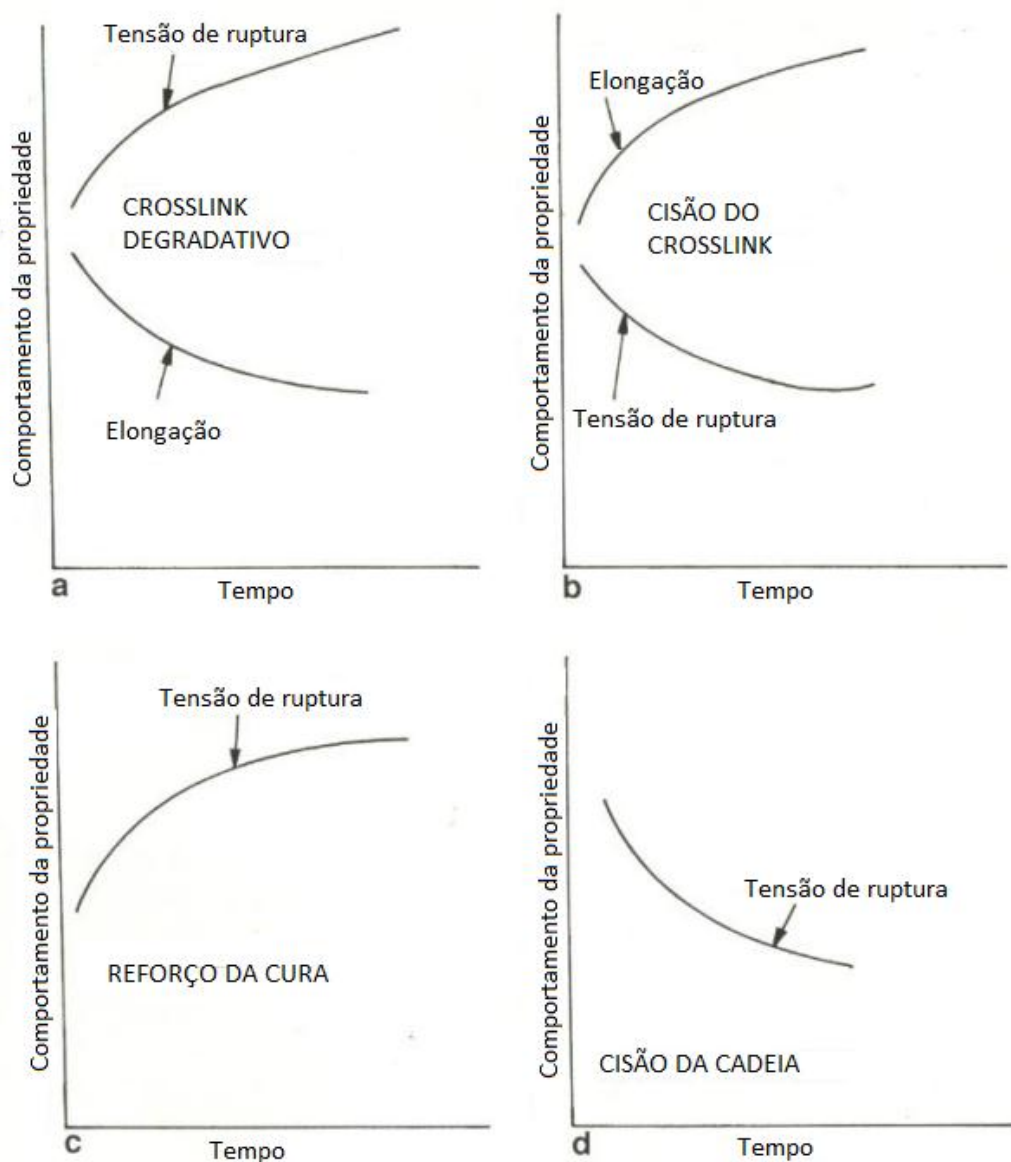


Figura 39. Processos observados durante a fotodegradação de polímeros
 Fonte: Rabek (1995)

Esta teoria pode ser reforçada pelo fato de que a temperatura de transição vítrea do polipropileno é menor que a temperatura de exposição. Com isto, os cristais possuem mobilidade suficiente para se re-arranjarem em novas estruturas cristalinas.

Os resultados apresentados demonstram uma evolução significativa na estabilização do material quando da adição do estabilizante anti-UV. Segundo estudos, isto se deve pela utilização do sistema de amins estericamente impedidas. O mecanismo pelo qual este grupo de estabilizantes age gera uma supressão da geração do estado excitado polipropileno-oxigênio, conforme apresentado na Tabela 8, através de moléculas HALS-oxigênio, já no estágio inicial de degradação (AGNELLI e CHINELATTO, 1992; GIJSMAN e DOZEMAN, 1996). Assim, conclui-se que a propagação se deu através da interação das moléculas de peróxido com as moléculas de HALS.

A descoberta da classe de estabilizantes de luz por amina impedida ocorreu em 1960, revolucionando a estabilização de poliolefinas. Seu mecanismo de estabilização é conhecido como ciclo de Denisov (Figura 40) e, como se pode observar, a molécula inativa de HALS é ativada através da reação com radicais peróxido formados durante o processo de degradação, além do contato com o oxigênio do meio. Assim, forma-se um radical N-O é apto a reagir com os radicais produzidos na degradação e regenerar-se, formando produtos estáveis (HAILLANT, 2008). Ainda, estudos demonstram que o oxigênio ao qual o polímero é exposto em condições mesmo amenas de intemperismo – como no caso do intemperismo natural – é consumido a uma taxa tão elevada que consegue penetrar rapidamente para o interior do material. Quando é adicionado um fotoestabilizante, percebe-se uma menor degradação, inclusive na superfície, através do mecanismo explicitado anteriormente (TURTON e WHITE, 2001). Os resultados de estabilidade térmica e mecânica apresentadas pela amostra RP90UV corroboram estas afirmações.

A modificação do polipropileno através de elastômeros provoca alteração na cristalinidade e melhoria de propriedades mecânicas do material a longo prazo. A incorporação do elastômero na matriz, realizada neste trabalho pelo método mecânico, tem sido apontada na literatura como eficiente para se obter uniformidade das partículas do elastômero na matriz, teoria também corroborada nesta dissertação.

De acordo com os resultados apresentados, a amostra RP90UV apresentou as melhores características finais para aplicação em

fotobiorreatores, devido a sua baixa cristalinidade – e consequente maior transparência – e maior estabilidade no tempo de exposição estudado.

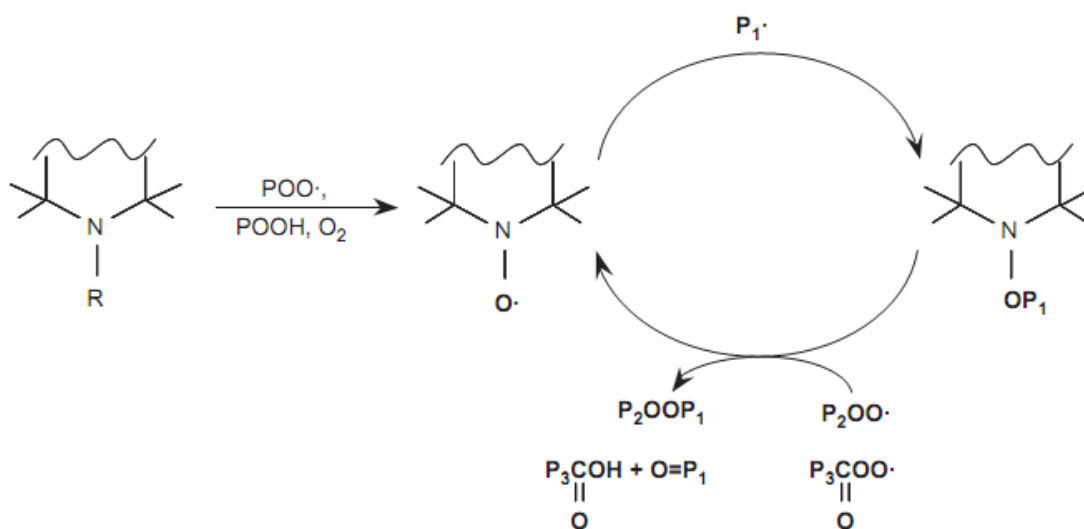


Figura 40. Mecanismo de ação de estabilizantes da classe HALS

Fonte: Haillant (2008)

No entanto, os baixos valores de transição vítrea desta formulação sugere que esta pode ser aplicada na forma de filmes finos orientados em fotobiorreatores de sacos plásticos (Figura 1 e Figura 2). Para que sua aplicação tenha sucesso em fotobiorreatores tubulares, como no caso do NPDEAS, faz-se necessário a modificá-la, com a incorporação de cargas reforçantes.

O polipropileno homopolímero possui uma rigidez mais acentuada, no entanto, sua característica óptica não é tão desejada para a presente aplicação. Segundo Montenegro et al. (1996) a aplicação do polipropileno copolímero randômico tem ainda uma alta rigidez, boa claridade e resistência térmica e química e possui boa processabilidade por extrusão, já sendo aplicado na forma de tubos e perfis rígidos.

Assim, conclui-se que o polipropileno copolímero randômico é adequado para a aplicação desejada. No entanto, com as temperaturas de transição vítrea obtidas com a aplicação do elastômero esta se torna inviável. Ainda de acordo com Montenegro et al. (1996), para aplicações de elevada rigidez, se pode optar pelo polipropileno copolímero estatístico de alta performance.

No que tange ao custo do material, o polipropileno é competitivo em relação a outras resinas empregadas, tais quais polietileno, PVC e poliestireno. Pode-se observar no gráfico abaixo seu custo em comparação com outros materiais (1995).

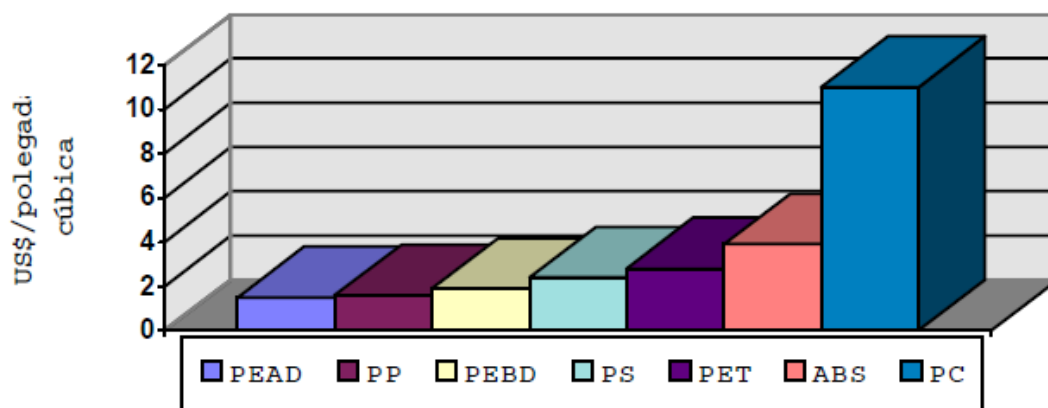


Figura 41. Comparativo de custo por densidade de diversos termoplásticos
 Fonte: Montenegro et al. (1996)

Assim, a aplicação do polipropileno copolímero randômico mostra-se ambiental, econômica e tecnicamente viável para a aplicação em fotobiorreatores porém, faz-se ainda necessário um estudo mais abrangente de resinas de melhor aplicação em fotobiorreatores compactos tubulares.

6 CONCLUSÕES

Nesta Dissertação foram realizados estudos referentes ao material utilizado nos fotobiorreatores da UFPR (PVC cristal) através do desenvolvimento um modelo simplificado para predição da resistência a intempéries. Este é necessário, uma vez que se enfrenta indisponibilidade de fornecimento de PVC cristal no Brasil e o desenvolvimento de novos materiais demanda tempo. O modelo desenvolvido levou em consideração o perfil sigmoidal observado na literatura, através da incorporação do mecanismo de cooperação a temperaturas reais de exposição natural. A simulação foi comparada com dados experimentais da literatura. De forma concomitante, foi estudado um material para possível substituição do PVC. Foi selecionado o polipropileno copolímero randômico (RCP) devido a suas propriedades ópticas diferenciadas quando comparado com o polipropileno homopolímero. Foram estudadas ainda duas blendas – uma com adição do elastômero oleofínico e outra com adição concomitante de anti-UV, a fim de se melhorar o processamento do material, suas propriedades mecânicas e ópticas. Os resultados demonstraram boa resistência à intempéries e aumento de suas propriedades mecânicas e ópticas, principalmente quando da adição de anti-UV. No entanto, houve um decremento, também significativo, de sua temperatura de transição vítrea, o que impede sua aplicação na forma de tubos rígidos – possibilitando, no entanto, aplicação na forma de filmes finos. Desta forma, para a completa realização do objetivo geral desta Dissertação, faz-se necessário um estudo posterior da inclusão de aditivos modificadores desta propriedade.

Em suma, as principais conclusões retiradas desta Dissertação estão listadas em tópico a seguir:

6.1 Predição da fotodegradação do PVC

- A incorporação do conceito de mecanismo de cooperação no modelo matemático simplificado mostrou-se eficiente em determinar o perfil de degradação;

- A aplicação da equação de Hill como função algébrica de ajuste da equação de Arrhenius definiu de forma satisfatória a cinética de degradação do PVC;
- As curvas obtidas para amarelamento do PVC em função do tempo demonstraram concordância qualitativa e quantitativa com os dados da literatura;
- A utilização da simulação computacional se mostrou eficiente e importante no estudo de novos materiais.

6.2 Desenvolvimento de blendas de RCP/Elastômero

- O processamento de blendas de polipropileno copolímero randômico (RCP) com elastômero oleofínico resultou em melhoria das propriedades ópticas e mecânicas do RCP;
- A utilização de um agente de proteção anti-UV incorporado à blenda mostrou-se decisivo para a obtenção de boa resistência à intempéries;
- O decréscimo inicial da cristalinidade quando adicionado o elastômero na matriz de polipropileno pode ser um bom indicativo de melhoria ótica;
- As blendas estudadas apresentam boas características visuais para a aplicação desejada, são fornecidos pela indústria nacional e vão ao encontro da problemática da aplicação do PVC;
- Faltam dados mais concretos na literatura sobre os materiais utilizados e os pontos cruciais para sua seleção;
- A blenda com utilização de anti-UV (RP90UV) apresentou os melhores resultados, tendo melhoria significativa em suas propriedades mecânicas e térmicas. Apresentou, ainda, melhor manutenção das características demonstrando a eficiência da utilização de protetores anti-UV da classe HALS.
- A amostra RP90UV mostrou-se apta à aplicação em fotobiorreatores em sacos plásticos.
- Para a aplicação eficiente deste material em fotobiorreatores compactos faz-se necessária a incorporação de reforço estruturais e aumento da temperatura de transição vítrea do mesmo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Validação do modelo matemático em atmosfera inerte;
- Otimização para comportamento em presença de oxigênio;
- Otimização das variáveis independentes;
- Estudo com diferentes proporções RCP/Elastômero;
- Análise das características ópticas das amostras;
- Correlação das propriedades mecânicas, térmicas e ópticas estudadas com as de outros materiais utilizados;
- Adaptação do material estudado para aplicação em tubos rígidos;
- Análise econômica da aplicação de diferentes materiais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1ª ed. São Paulo: Manole, 2007.

ALAMO, R.G.; BROWN, G. M.; MANDELKERN, L.; LEHTINEN, A.; PAUKKERI, R. A Morphological Study of a Highly Structurally Regular Isotactic Poly(propylene Fraction). **Polymer**, v. 40, p. 3933, 1999.

ALAMO, RUFINA G; KIM, M.-HO; GALANTE, M. J.; ISASI, J. R.; MANDELKERN, LEO. Structural and Kinetic Factors Governing the Formation of the γ Polymorph of Isotactic Polypropylene. **Macromolecules**, v. 32, n. 12, p. 4050-4064, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638M**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric). West Conshohocken. 1996.

____ **ASTM D1435-05**: Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics. West Conshohocken. 2005.

ANDRADY, A. L. Poly(vinyl chloride). In: J. E. Mark (Ed.); **Polymer Data Handbook**. Nova Iorque. 1ª ed., p.1102, Oxford University Press. 1999.

ANTON-PRINET, C. Photoageing of rigid PVC—II. Degradation thickness profiles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, n. 2-3, p. 275-281, 1998.

BECKER, E. W. **Microalgae: biotechnology and microbiology**. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.

BELARBI, E.; MOLINA, E.; CHISTI, Y. A process for high yield and scaleable recovery of high purity eicosapentaenoic acid esters from microalgae and fish oil. **Process Biochemistry**, v. 35, n. 9, p. 951-969, 2000.

BENAVIDES, R.; CASTILHO, B.M., CASTAÑEDA, G. M.; LÓPEZ, G. M.; ARIAS, G. Different thermo-oxidative degradation routes in polyvinyl chloride. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, p. 417-423, 2001.

BENEMANN, J. CO₂ mitigation with microalgae systems. **Energy Conversion and Management**, v. 38, p. 475-479, 1997.

BLOCH, D. **Polymer Handbook**, 4th Edition. 4th ed. Wiley-Interscience, 1999.

BOROWITZKA, M. A. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, and fermenters. **Progress in Industrial Microbiology**, v. 35, p. 313-321, 1999.

BRUNS, M. C.; KOO, J. H.; EZEKOYE, O. A. Population-based models of thermoplastic degradation: Using optimization to determine model parameters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 6, p. 1013-1022, 2009.

BURGESS, G.; FERNANDEZVELASCO, J. Materials, operational energy inputs, and net energy ratio for photobiological hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 9, p. 1225-1234, 2007.

BUTYLINA, S.; HYVÄRINEN, M.; KÄRKI, T. A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 3, p. 337-345, 2012.

BYSTRITSKAYA, E.; POMERANTSEV, A. L.; RODIONOVA, O. Y. Prediction of the aging of polymer materials. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 47, n. 2, p. 175-178, 1999.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais - Uma introdução**. 7^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARLOZZI, P. Dilution of solar radiation through “culture” lamination in photobioreactor rows facing south-north: a way to improve the efficiency of light utilization by cyanobacteria (*Arthrospira platensis*). **Biotechnology and bioengineering**, v. 81, n. 3, p. 305-15, 2003.

CASTILLO, F.; MARTINEZ, G.; SASTRE, R. et al. Influence of structure on the photodegradation of PVC. Part IV - A conclusive approach to the mechanism of photo-oxidation and photo-dehydrochlorination. **Polymer Degradation and Stability**, v. 27, n. 1, p. 1-11, 1990.

CELINA, M.; GILLEN, K.; ASSINK, R. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behavior due to two competing processes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 3, p. 395-404, 2005.

CHEN, C.-Y.; YEH, K.-L.; AISYAH, R.; LEE, D.-J.; CHANG, J.-S. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 71-81, 2010.

CHEN, C.; SARATALE, G.; LEE, C.; CHEN, P.; CHANG, J. Phototrophic hydrogen production in photobioreactors coupled with solar-energy-excited optical fibers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 23, p. 6886-6895, 2008.

CHEN, M.; BLANKENSHIP, R. E. Expanding the solar spectrum used by photosynthesis. **Trends in Plant Science**, v. 16, n. 8, p. 427-431, 2011.

CHEN, X. Study on crystallization of isotactic polypropylene: Effect of stereotacticity defects and nanofillers. **ProQuest**. 2007.

CHINELATTO, J. A. M.; AGNELLI, M. A. Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços Em Sua Estabilização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 162, p. 27-31, 1992.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**. v. 25, n. 3, p. 294-306. 2007.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

COWIE, J. M. G. **Polymers: Chemistry and physics of modern materials**. 2^a ed. Blackie Academic & Professional, 1991.

CSOGOR, Z.; HERRENBAUER, M.; PERNER, I.; SCHMIDT, K.; POSTEN, C. Design of a photo-bioreactor for modelling purposes. **Chemical Engineering and Processing**, v. 38, n. 4-6, p. 517-523, 1999.

D'AQUINO, C.A.; SCHROEDER, L.. **Proposta de sistema de baixo custo para cultivo de microalgas**. 100 p. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Química Ambiental) – Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2009.

DEGEN, J.; UEBELE, A.; RETZE, A.; SCHMID-STAIGER, U.; TRÖSCH, W. A novel airlift photobioreactor with baffles for improved light utilization through the flashing light effect. **Journal of biotechnology**, v. 92, n. 2, p. 89-94, 2001.

DOUCHA, J.; LÍVANSKÝ, K. Outdoor open thin-layer microalgal photobioreactor: potential productivity. **Journal of Applied Phycology**, v. 21, n. 1, p. 111-117, 2008.

EXXONMOBIL CHEMICAL. Gamma Irradiation Sterilization Resistance of Vistamaxx Propylene-based Elastomers in Polypropylene Blends Gamma Irradiation Sterilization Resistance. **Technical Note**. 2009.

FELDMAN, D.; BARBALATA, A. **Synthetic polymers: technology, properties, applications**. 1ª ed. Londres: Chapman and Hall, 1996.

FERREIRA, M. P. F. Caracterização e propriedades de blendas de reator de polipropileno, borracha etileno propileno e polietileno (PP/EPR/PE). 103 p. Dissertação (**Mestrado em Química**) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2004.

FIGLIOLA, R. S.; BEASLEY, D. E. **Theory and Design for Mechanical Measurements**. 4th ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2006.

GIJSMAN, P. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, n. 3, p. 433-441, 1999.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. DO S. Energia e meio ambiente no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 7-20, 2007.

GOUTELLE, S.; MAURIN, M.; ROUGIER, F.; BARBAUT, X.; BOURGUIGNON, L.; DUCHER, M.; MAIRE, P.. The Hill equation: a review of its capabilities in

pharmacological modeling. **Fundamental & clinical pharmacology**, v. 22, n. 6, p. 633-48, 2008.

GRAUSE, G.; BUEKENS, A.; SAKATA, Y.; OKUWAKI, A.; YOSHIOKA, T. Feedstock recycling of waste polymeric material. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 13, n. 4, p. 265-282, 2011.

HAILLANT, O. Spectroscopic characterization of the stabilizing activity of migrating HALS in a pigmented PP/EPR blend. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1793-1798, 2008.

HALL, D. O.; FERNÁNDEZ, F. G. A.; GUERRERO, E. C.; RAO, K. K.; GRIMA, E. M. Outdoor helical tubular photobioreactors for microalgal production: modeling of fluid-dynamics and mass transfer and assessment of biomass productivity. **Biotechnology and bioengineering**, v. 82, n. 1, p. 62-73, 2003.

HANAMOTO, L. S. Blendas de polipropileno sindiotático com EPDM : influência do processamento e da história térmica nas propriedades físicas e mecânicas. 196 p. Tese (**Doutorado em Química**) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2005.

HOLLANDE, S.; LAURENT, J.-L. Study of discoloring change in PVC, plasticizer and plasticized PVC films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 55, n. 2, p. 141-145, 1997.

HSIEH, C.-H.; WU, W.-T. A novel photobioreactor with transparent rectangular chambers for cultivation of microalgae. **Biochemical Engineering Journal**, v. 46, n. 3, p. 300-305, 2009.

HSU, S. L. Poly(methyl methacrylate). **Polymer Handbook Data**. p.1102, 1999. London: Oxford University Press.

HSUAN, Y.G., LORD Jr., A.E., KOERNER, R.M.. **Effects of outdoor exposure on high density polyethylene geomembrane**. In: Geosynthetics 91 Conference Proceedings, Atlanta, USA. pp.287–302. 1991.

ITO, M.; NAGAI, K. Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 2, p. 260-270, 2007.

JAKUBOWICZ, I. Effects of artificial and natural ageing on impact-modified poly(vinyl chloride) (PVC). **Polymer Testing**, v. 20, n. 5, p. 545-551, 2001.

JAYASURIYA, C. K.; PREMACHANDRA, J. K. Names , Acronyms , Classes , and Structures of Some Important Polymers. In: J. E. Mark (Ed.); **Physical Properties of Polymers Handbook**. 2^a ed., p.1076. Ohio: Springer. 2007.

KIM, J.H.; SIMON, T.W.. Journal of heat transfer policy on reporting uncertainties in experimental measurements and results [editorial]. **Journal of Heat Transfer**. v. 115, n. 5, Fevereiro, 1993.

KINCAID, D.; CHENEY, W. **Numerical analysis**. 1^a ed. Belmont-CA: Wadsworth, 1991.

KLEIJN, R.; VOET, E. VAN DER; UDO DE HAES, H. A. The need for combining IEA and IE tools: The potential effects of a global ban on PVC on climate change. **Ecological Economics**, v. 65, n. 2, p. 266-281, 2008.

KOERNER, R.M.. **Designing with Geosynthetics**, 4^a Ed. Prentice Hall Publ. Co., Englewood Cliffs. 1998.

KRONGAUZ, V. V.; LEE, Y.-P.; BOURASSA, A. Kinetics of thermal degradation of poly(vinyl chloride). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2011.

KUMAR, K.; DASGUPTA, C. N.; NAYAK, B.; LINDBLAD, P.; DAS, D. Development of suitable photobioreactors for CO₂ sequestration addressing global warming using green algae and cyanobacteria. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 4945-4953, 2011.

LAVERNE, J. A; CARRASCO-FLORES, E. A; ARAOS, M. S.; PIMBLOTT, S. M. Gas production in the radiolysis of poly(vinyl chloride). **The journal of physical chemistry. A**, v. 112, n. 15, p. 3345-51, 2008.

LEHR, F.; POSTEN, CLEMENS. Closed photo-bioreactors as tools for biofuel production. **Current opinion in biotechnology**, v. 20, n. 3, p. 280-5, 2009.

LI, Y.; HORSMAN, M.; WU, N.; LAN, C. Q.; DUBOIS-CALERO, N. Biofuels from microalgae. **Biotechnology progress**, v. 24, n. 4, p. 815-20, 2008.

LIPATOV, Y. Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 9, p. 1721-1801, 2002.

LODI, P. C. ; BUENO, Benedito de Souza ; ZORNBERG, Jorge . Degradação Ultra Violeta de Geomembranas Poliméricas. In: **VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental e V Simpósio Brasileiro de Geossintéticos**, 2007, Recife. REGEO 2007 - VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental. Geossintéticos 2007 - V Simpósio Brasileiro de Geossintéticos, 2007. v. 01. p. 01-06.

MADKOUR, T. M.. Polycarbonate. In: J. E. Mark (Ed.); **Polymer Data Handbook**. Nova Iorque. 1ª ed., p.1102, Oxford University Press. 1999.

MAIER, C; CALAFUT, T.; ANDREW, W.. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook**. 1st ed. Norwich: Plastics Design Library, 1999.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1999.

MINSKER, K. S.; KOLESOV, S. V.; YANBORISOV, V. M.; BERLIN, A. A.; ZAIKOV, G. E. The Reason for the Low Stability of Poly (Vinyl Chloride) - A Review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 16, n. 2, p. 99-133, 1986.

MONASSE, B.; HAUDIN, J. M. Molecular structure of polypropylene homo and copolymers. In: J. Karger-Kocsis (Ed.); **Polypropylene: Structure and morphology**. 1ª ed., p.351. Londres: Chapman & Hall. 1995.

MONTENEGRO, R.S.P.; ZAPORSKI, J.; RIBEIRO, M.C.M.; MELLO, K.C.A. **Polipropileno**. 1996. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>>. Acesso em: 5/11/2011.

MORI, R. F. F. Polímeros organometálicos de níquel derivados de poli(cloreto de vinil). Tese (**Doutorado em Química**) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1990.

MUNARO, M. Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico. Tese (**Doutorado em Engenharia**) – PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2007.

OGBONNA, J. C.; YADA, H.; MASUI, H.; TANAKA, H. A novel internally illuminated stirred tank photobioreactor for large-scale cultivation of photosynthetic cells. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 82, n. 1, p. 61-67, 1996.

OLTRA, C. Stakeholder perceptions of biofuels from microalgae. **Energy Policy**, v. 39, n. 3, p. 1774-1781, 2011.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**: microestruturas e propriedades. 1st ed. São Paulo: Hemus, 2007.

PAOLI, M.-A. D. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Chemkeys, 2008.

POSTEN, C.. Production of energetic and high value products with microalgae in photobioreactors. Rotterdam: World Biofuels Markets. **Anais...** p.22, 2011.

PÉREZ, H. E. B. **Biodiesel de microalgas**. São Paulo, 2007.

RABEK, J.F. **Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods**. 1ª ed. Londres: Chapman & Hall, 1995.

RABELLO, M. S.; WHITE, JAMES R. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, n. 1, p. 55-73, 1997a.

RABELLO, M. S.; WHITE, JAMES R. Fotodegradação do Polipropileno. Um Processo Essencialmente Heterogêneo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 7, p. 11, 1997b.

REAL, L. E. P.; GARDETTE, J. L.. Ageing and characterization of PVC-based compounds utilized for exterior applications in the building construction field 1 : Thermal ageing. **Polymer Testing**, v. 20, p. 779-787, 2001b.

_____ Ageing and characterization of PVC-based compounds utilized for exterior applications in the building construction field 2: Artificial accelerated ageing with xenon light. **Polymer Testing**, v. 20, n. 7, p. 789-794, 2001a.

REAL, L. E. P.; GARDETTE, J.; ROCHA, A. P. Artificial simulated and natural weathering of poly(vinyl chloride) for outdoor applications: the influence of water in the changes of properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 3, p. 357-362, 2005.

RIVADULLA, R. S. M.; LUPORINI, S.; ESPERIDIÃO, M. C. Efeito da degradação térmica na molécula do PVC sobre suas propriedades viscosimétricas e ópticas. . Foz do Iguaçu: 17° CBECIMat. **Anais...** 2006.

RODOLFO JR., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2ª ed. São Paulo: Braskem, 2006.

SAHIN, S.; YAYLA, P. Effects of processing parameters on the mechanical properties of polypropylene random copolymer. **Polymer Testing**, v. 24, n. 5, p. 1012-1021, 2005.

SANTOS, L. C. Fotodegradação de polímeros solúveis em água e moléculas modelo via processos oxidativos avançados. Tese (**Doutorado em Ciências**) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SATYANARAYANA, K. G.; MARIANO, A. B.; VARGAS, J. V. C. A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. **International Journal of Energy Research**, v. 35, n. 4, p. 291-311, 2011.

SCHNABEL, W. **Polymer Degradation: Principles and Practical Applications**. Nova Iorque: Hanser Gardner Pubns, 1982.

SCHNABEL, W. **Polymer degradation**. 1ª ed. Munchen: Hanser Publishers, 1992.

SCOMA, A.; GIANNELLI, L.; FARALONI, C.; TORZILLO, G. Outdoor H₂ production in a 50-L tubular photobioreactor by means of a sulfur-deprived culture of the microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. **Journal of biotechnology**, p. 1-8, 2011.

SHANGGUAN, Y.; ZHANG, C.; XIE, Y. et al. Study on degradation and crosslinking of impact polypropylene copolymer by dynamic rheological measurement. **Polymer**, v. 51, n. 2, p. 500-506, 2010.

SHEEHAN, J.; DUNAHAY, T.; BENEMANN, J.; ROESSLER, P. **Biodiesel from Algae**. Golden, CO, 1998.

SHI, W.; ZHANG, J.; SHI, X.-MING; JIANG, G.-DONG. Different photodegradation processes of PVC with different average degrees of polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 1, p. 528-540, 2008.

SIMON, P.; GATIAL, A.; VALKO, L. Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: Part 3 - Treatment of experimental data for dehydrochlorination of PVC in an inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**, v. 29, n. 3, p. 263-270, 1990.

STAGGS, J. E. J. Population balance models for the thermal degradation of PMMA. **Polymer**, v. 48, n. 13, p. 3868-3876, 2007.

STARNEs, W. H. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 1, p. 2133 – 2170, 2002.

SUITS, L.D.; HSUAN, Y.G.. Assessing the photodegradation of geosynthetics by outdoor exposure and laboratory weatherometer. **Geotextiles and Geomembranes** V. 21, Technical Note, pp. 111- 122. 2003.

SUPPAN. **Principles of photo chemistry**. Londres: Chemical Society, 1972.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PEREJÓN, A.; CRIADO, J. M.; DIÁNEZ, M. J.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A. Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). **Polymer**, v. 51, n. 17, p. 3998-4007, 2010. Elsevier Ltd.

TEDESCO, A. Propriedades de blendas ternárias de polipropileno. Tese (**Doutorado em Ciências**) – Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

TRAVIESO, L.; HALL, D; RAO, K. et al. A helical tubular photobioreactor producing *Spirulina* in a semicontinuous mode. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 47, n. 3, p. 151-155, 2001.

TREDICI, M. R. **Mass production of microalgae: Photobioreactors**. In: A. Richmond (Ed.); Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology. p.178-214, 2004. Oxford: Blackwell Science.

UGWU, C. U.; AOYAGI, H.; UCHIYAMA, H. Photobioreactors for mass cultivation of algae. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 4021-8, 2008.

UGWU, C.U.; OGBONNA, J. C.; TANAKA, H. Light/dark cyclic movement of algal culture (*Synechocystis aquatilis*) in outdoor inclined tubular photobioreactor equipped with static mixers for efficient production of biomass. **Biotechnology letters**, v. 27, n. 2, p. 75-8, 2005.

UTRACKI, L. A. (Ed.). **Polymer blends handbook**. 1^a ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.

VARGAS, J. V. C. ; BALMANT, W. ; STALL, A. ; MARIANO, A. B. ; ORDONEZ, J. C.; HOVSAPIAN, R.; DILAY, E.. Photobioreactor System - US 13/271,622 patent filed on Oct 12, 2011 - **US Patent and Trademark Office**. 2011.

VERONELLI, M.; MAURO, M.; BRESADOLA, S. Influence of thermal dehydrochlorination on the photooxidation kinetics of PVC samples. **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, n. 3, p. 349-357, 1999.

WANG, C.; FU, C.; LIU, Y. Effects of using light-emitting diodes on the cultivation of *Spirulina platensis*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 37, n. 1, p. 21-25, 2007.

WATANABE, Y.; HALL, DAVID. Photosynthetic CO₂ conversion technologies using a photobioreactor incorporating microalgae - energy and material balances. **Energy Conversion and Management**, v. 37, n. 95, p. 1321-1326, 1996.

WEISS, J. N. The Hill equation revisited: uses and misuses. **FASEB**, v. 11, n. 11, p. 835-841, 1997.

WIJDEKOP, M.; ARNOLD, J. C.; EVANS, M.; JOHN, V.; LLOYD, A. Monitoring with reflectance spectroscopy the colour change of PVC plastisol coated strip steel due to weathering. **Materials Science and Technology**, v. 21, n. 7, p. 791-797, 2005.

WIJFFELS, R. H.; BARBOSA, M. J. An Outlook on Microalgal Biofuels. **Science**, v. 329, n. 5993, p. 796-799, 2010.

WILKES, C. A.; SUMMERS, J. W.; DANIELS, C. A.. **PVC Handbook**. 1st ed. Ohio: Hanser, 1946.

WILLEMSE, N. **Marine algae biofuel pilot project launched in the Easter Cape**. 2009. Disponível em: <http://www.engineeringnews.co.za/article/algae-biofuel-project-for-africa-kicks-off-in-eastern-cape-2009-03-20>. Acesso em: 20/03/2010.

WYPYCH, G. **PVC Degradation & Stabilization**. 2^a ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2008.

YAKIMETS, I.; LAI, D.; GUIGON, M. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 1, p. 59-67, 2004.

YEH, N.; CHUNG, J.-P. High-brightness LEDs—Energy efficient lighting sources and their potential in indoor plant cultivation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 8, p. 2175-2180, 2009.

YOKOYAMA, Y.; RICCO, T. Crystallization and Morphology of Reactor-Made Blends of Isotactic Polypropylene and Ethylene – Propylene Rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1007-1014, 1996.